Substituenteneffekte bei ^{1}H – und ^{13}C – spektroskopischen Untersuchungen zur Anwendbarkeit der Mesitylgruppe als Ringstromsonde

Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
dem Fachbereich Chemie
der
Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Fritz Hack
aus Dettingen-Teck

1974

74 458

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546514_0037

Substituenteneffekte bei ^{1}H – und ^{13}C – spektroskopischen Untersuchungen zur Anwendbarkeit der Mesitylgruppe als Ringstromsonde

Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
dem Fachbereich Chemie
der
Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Fritz Hack
aus Dettingen-Teck

1974

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juni 1974

Dekan: Prof. Dr. E. Bayer

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Häfelinger
2. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Bayer

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Organische Chemie der Eberhard - Karls - Universität Tübingen in der Zeit von Februar 1972 bis November 1973 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Häfelinger angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer
Herrn Professor Dr. Günter Häfelinger
möchte ich für die großzügige Unterstützung sowie für viele wertvolle Anregungen bei der Durchführung dieser Arbeit herzlich danken.
Ebenfalls gilt mein Dank
Herrn Prof. Dr. Ernst Bayer für die Überlassung von Institutseinrichtungen und dem Land Baden-Württemberg für die Gewährung eines Graduierten - Stipendiums.

Mein weiterer Dank gilt außerdem

Frau G. Westermayer für Ihre stetige Unterstützung bei der Aufnahme und im besonderen bei der Auswertung der UV + Spektren, sowie der Überlassung einiger Mesitylenderivate.

Frl. U. Förstel für die Aufnahme der IR - Spektren

Herrn Dipl. Chem. Dr. K. H. Spohn für die Aufnahme der PFT - ^{13}C - Spektren

Herrn Dipl. Chem. Ch. Beißner und Herrn E. Fodor für die Aufnahme der Massenspektren.

Herrn H. Wurmstich für die Durchführung der Elementaranalysen

sowie meinem Freund und Arbeitskollegen Dipl. Chemiker L. Steinmann und weiteren Mitarbeitern des Instituts für die gute Zusammenarbeit während meiner Studienzeit in Tübingen.

Besonderer Dank gilt ferner meinen Eltern und Geschwistern für Ihre Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis:

A. Einleitung und Problemstellung 1

B. Hauptteil 5
I. Präparative Methoden 5
1. Mesitylenderivate 5
2. Phenylmesitylenderivate 7
2.1. Ullmann - Kondensation 8
2.2. Nucleophile Substitution an Aromaten 9
2.3. Gomberg - Bachmann - Reaktion 10
3. Mesitylderivate vom Triphenylmethan - Typ 15
3.1. 9 - Mesitylfluorenderivate 15
3.2. 10,10 - Dimethyl - 9 - mesityl - 9,10 - dihydroantracenderivate 17
3.3. Diphenylmesitylmethanderivate 18
3.4. Dimesitylphenylmethanderivate 19
4. Mesityl - substituierte anellierte Aromaten 21
5. Mesityl - pyridine 25

II. Der Ringstrom 27
Mesitylgruppe als Ringstromsonde 43

III. Protonenresonanzuntersuchungen 46
1. Mesitylenderivate 46
2. Phenylmesitylenderivate 77
3. Aromatische Systeme 108
a) Anellierte Aromaten und Heteroaromaten 108
b) γ - Mesitylpyridin 112
4. Mesitylderivate vom Diphenylmethan - und Triphenylmethan - Typ 114

IV. ^{13}C - Resonanzuntersuchungen 123
1. Mesitylenderivate 123
2. Phenylmesitylenderivate 126

C. Experimenteller Teil 129

1. Allgemeines 129
2. Mesitylenderivate 132
3. Phenylmesitylenderivate 136
4. Derivate vom Triphenylmethan - Typ 153
5. 1 - und 2 - Mesitylnaphthalin 165
6. 4 - Mesityl - Pyridin 168

D. Zusammenfassung 171

E. Literaturverzeichnis

A. Einleitung und Problemstellung

Mit der Isolierung von Benzol im Jahre 1825 durch Faraday bei der Pyrolyse von Walöl wurde der Grundkörper einer Stoffklasse entdeckt, die noch heute großes praktisches und theoretisches Interesse bei den Chemikern besitzt [1]. Infolge ihres ungewöhnlichen chemischen Verhaltens und ihres charakteristisch aromatischen Geruches wurden benzolähnliche Verbindungen als "Aromaten" bezeichnet.
Seit Kekulé's Aufklärung der Benzolstruktur [2] bemüht man sich in der Chemie um eine allgemein annehmbare Definition des Begriffes Aromatizität. Für den experimentell arbeitenden Chemiker verhält sich eine Verbindung benzolähnlich oder aromatisch, wenn sie relativ reaktionsträge ist und leichter elektrophile, radikalische und nucleophile Substitutions- als Additionsreaktionen durchführbar sind. Aromatische Verbindungen sind außerdem beständig gegen Oxydation und Hydrierung. Die Anwendung der quantenmechanischen Methoden in der Organischen Chemie und die daraus abgeleitete Hückel-Regel [3,4] führte zu einer exakteren Definition des aromatischen Zustandes. Danach sind planare, monocyclische, konjugiert ungesättigte Verbindungen aromatisch, wenn sie $(4n + 2)\pi$ - Elektronen besitzen; denn nur dann haben sie eine abgeschlossene π - Elektronenschale und sind energetisch besonders stabil. Bei der Stabilität muß jedoch zwischen thermodynamischer und kinetischer Stabilität unterschieden werden. Eine chemische Verbindung ist thermodynamisch stabil, wenn sie eine geringe Grundzustandsenthalpie besitzt. Die kinetische Stabilität bezieht sich auf das Reaktionsverhalten. Thermodynamische und kinetische Stabilität stehen miteinander in Zusammenhang, da die kinetische Stabilität durch die Aktivierungsenergie

$$E^{akt.} = G^{*} - G$$

d. h. der Energiedifferenz zwischen der freien Enthalpie des Grundzustandes (G) und des Übergangszustandes (G^{*}) be-

stimmt wird. Eine thermodynamisch stabile Verbindung mit niedriger Grundzustandsenthalpie H wird nach

$$G = H - T \cdot S$$

auch kinetisch stabil sein, wenn vergleichbare und konstante Übergangszustände angenommen werden. Nicht immer jedoch bedeutet thermodynamische Stabilität auch kinetische Stabilität.

Nach der Hückel-Regel muß das Cyclopentadienylanion mit seinen 6 π - Elektronen aromatischen Charakter besitzen. Deshalb sollte es wie Benzol reaktionsträge sein. In Wirklichkeit wird es von Wasser angegriffen und reagiert auch sehr leicht mit anderen elektrophilen Agentien [5,6,7]. Das Cyclopentadienylanion besitzt dagegen für ein Carbanion eine relativ große Stabilität, das auf eine geringe Grundzustandsenthalpie hinweist.

Eine Definition des aromatischen Charakters auf Grund des Reaktionsverhaltens allein erscheint wenig sinnvoll, da häufig Differenzen zwischen den Aussagen der Hückel-Regel und den chemischen Eigenschaften auftreten. Daher wird Aromatizität als eine Grundzustandseigenschaft aufgefaßt, die sich in einer ungewöhnlich großen thermodynamischen Stabilität äußert.

Aromatizität, als Grundzustandsphänomen von Molekülen, kann sowohl auf der Grundlage theoretischer als auch experimenteller Kriterien definiert werden, da mit quantenmechanischen Methoden und durch physikalisch chemische Messungen Aussagen über Grundzustandseigenschaften erhalten werden.

G. Häfelinger [8] entwickelte durch Vergleich geeigneter Grundzustands- und Reaktivitäts-Größen der HMO - π - Elektronenmodell-Theorie Aromatizitätskriterien für ungesättigte Kohlenwasserstoffe, nach denen in beliebig verknüpften mono- und polycyclischen π - Elektronensystemen zwischen olefinischem und aromatischem Verhalten unterschieden werden kann. Durch die Energiekriterien wie

π - Bindungsenergie pro p-Orbital
cyclische Delokalisierungsenergie und der
Energiedifferenz zwischen höchstem besetztem und niedrigstem unbesetztem Molekülorbital, sowie durch die Reaktivitätskriterien
maximale Atom-Selbstpolarisierbarkeit
maximale freie Valenz und
minimale Lokalisierungsenergie
sind aromatische Verbindungen gegenüber typisch olefinischen Verbindungen abgrenzbar.

Diesen theoretischen Aromatizitätskriterien stehen experimentelle gegenüber. Diese beruhen auf dem Nachweis der cyclischen π - Elektronendelokalisation und der sich daraus ergebenden energetischen Stabilisierung.

Durch Messung von Hydrier- und Verbrennungswärmen kann die Resonanzenergie ermittelt werden. Strukturuntersuchungen mit Hilfe von Röntgenstrahlen, Elektronenbeugung, Neutronenbeugung, Mikrowellen und Schwingungsspektroskopie liefern Aussagen über die Molekülgeometrie und Bindungslängen. Zwischen Bindungslängen und π - Bindungsordnung besteht ein linearer Zusammenhang [9]. Die π - Bindungsordnung steht aber in keiner eindeutigen Beziehung zur Aromatizität. Die cyclische Delokalisation der π - Elektronen kann durch magnetische Messung der anisotropen diamagnetischen Suszeptibilität oder aus der chemischen Verschiebung im ^{1}H- oder ^{13}C-NMR-Spektrum bestimmt werden.

In den ^{1}H-NMR-Spektren aromatischer Verbindungen wurde eine außerordentlich starke Niederfeldverschiebung der Resonanzsignale von aromatischen Protonen beobachtet. Durch Delokalisation der π - Elektronen wird im Magnetfeld ein diamagnetischer Ringstrom induziert, dessen Feld das angelegte äußere Magnetfeld im Bereich der aromatischen Protonen verstärkt. Deren Resonanz liegt deshalb im Gegensatz zu olefinischen Protonen bei kleinerer äußerer Feldstärke. Nach Jackmann [10] ist die Größe des Ringstroms und damit dessen Einfluß auf

die chemische Verschiebung der Protonensignale, von der Delokalisation der π - Elektronen abhängig und daher ein Maß für die Aromatizität.

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, den bei aromatischen Verbindungen induzierten "Ringstrom" mit Hilfe der NMR-Spektroskopie experimentell zu erfaßen. Hierzu eignet sich besonders die Mesitylgruppe. Die Protonen der o,o' - CH_3 - Gruppen werden vom Magnetfeld des induzierten Ringstroms beeinflußt. Ihr Resonanzsignal liegt deshalb an einer anderen Stelle als das der p - CH_3 - Protonen. Das Signal der unbeeinflußten p - CH_3 - Protonen dient als interner Standard und die Differenz der beiden Methylprotonensignale als Maß für den aromatischen Charakter [11,12].

Mit der ^{13}C-NMR-Spektroskopie steht eine weitere Möglichkeit für die Untersuchung des Ringstromeffekts zur Verfügung. Günther [13] beobachtete an überbrückten (14)-Annulenen im ^{13}C-Resonanzspektrum einen diamagnetischen Ringstromeinfluß.

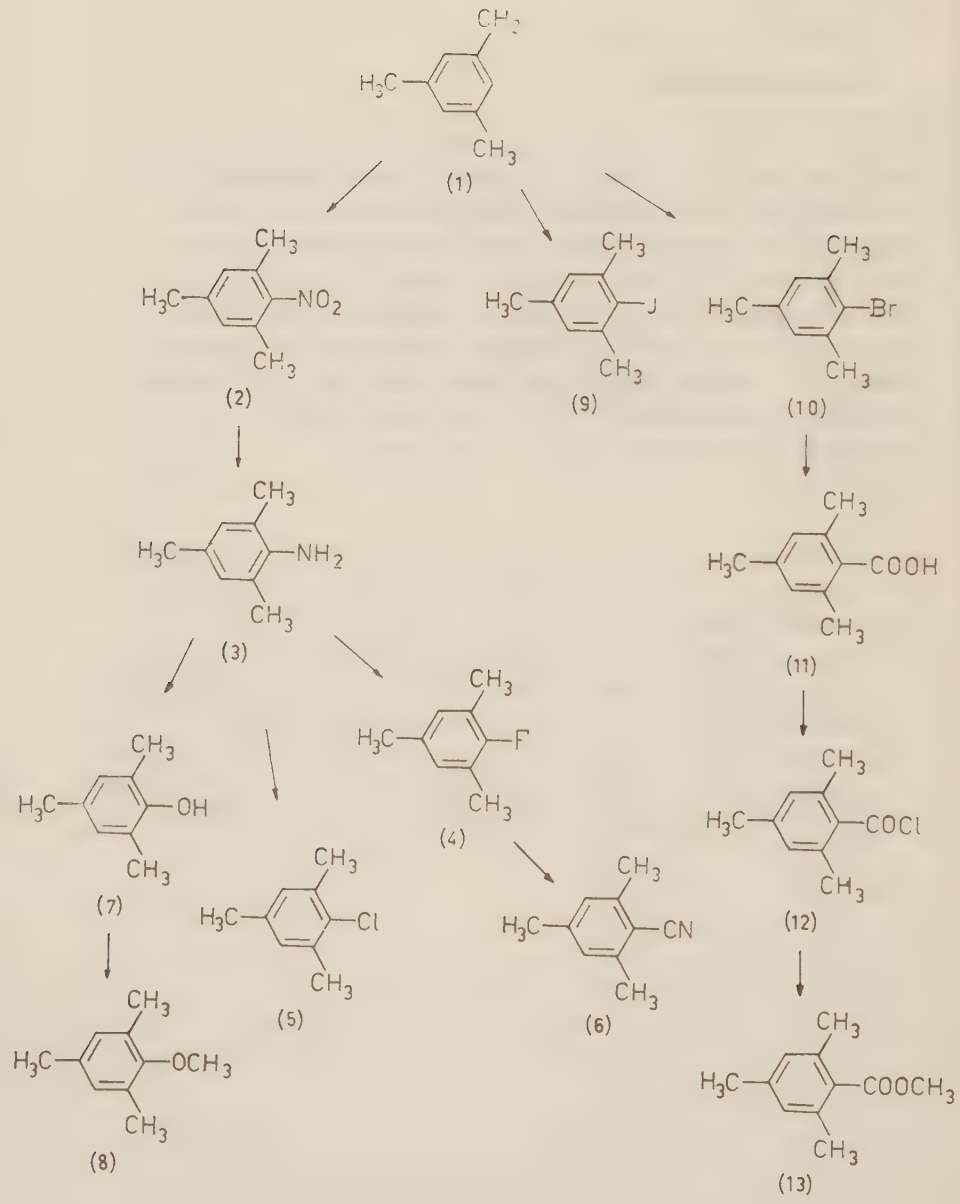
Eine wichtige Aufgabe besteht zunächst darin, den Einfluß von induktiven und mesomeren Effekten auf die ^1H - und ^{13}C-Resonanz in Mesitylen- und Phenylmesitylenderivaten zu untersuchen. Die Mesitylgruppe soll außerdem in Triphenylmethylderivate, annellierte Aromaten und Heteroaromaten eingeführt werden. Der Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit denen bekannter Aromatizitätskriterien wird zeigen, ob die Aussagen der Mesitylgruppe als experimentelles Aromatizitätskriterium geeignet sind.

B. Hauptteil

I. Präparative Methoden

1. Mesitylenderivate

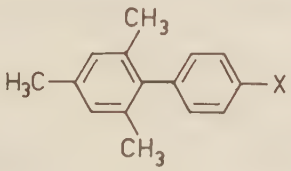
Um den Einfluß von induktiven und mesomeren Effekten auf die Lage der o,o' - und p - Methyl - Protonensignale im NMR-Spektrum zu untersuchen, wurden verschiedene monosubstituierte Mesitylenverbindungen synthetisiert. Ihre Darstellung ist in der Literatur beschrieben. Die Reaktionsbedingungen wurden jedoch so gewählt, daß sie ohne weiteres auf die Darstellung der Phenylmesitylenderivate übertragen werden können. Ausgehend von Mesitylen lassen sich durch einfache chemische Reaktionen folgende Verbindungen darstellen.


CH3
H3C
CH3
(1)
CH3
H3C
NO2
CH3
(2)
CH3
H3C
J
CH3
(9)
CH3
H3C
Br
CH3
(10)
CH3
H3C
NH2
CH3
(3)
CH3
H3C
COOH
CH3
(11)
CH3
H3C
F
CH3
(4)
CH3
H3C
OH
CH3
(7)
CH3
H3C
Cl
CH3
(5)
CH3
H3C
CN
CH3
(6)
CH3
H3C
COCl
CH3
(12)
CH3
H3C
OCH3
CH3
(8)
CH3
H3C
COOCH3
CH3
(13)

Durch Einwirkung einer Mischung aus konz. Salpetersäure und Eisessig auf Mesitylen erhält man durch elektrophile Substitution (2). Dies wird unter Druck im Autoklaven mit Raney-Nickel als Katalysator zum Amin (3) reduziert. (3) ist ein wichtiges Zwischenprodukt zur Synthese einiger Mesitylenderivate. Nach Diazotierung lassen sich durch Verkochen der Diazoniumsalzlösung (4), nach Baltz-Schiemann (6) und durch Sandmeyer-Reaktion (7) und (8) darstellen. Die Verätherung des Phenols (4) nach Williamson mit Dimethylsulfat liefert (5).
Bei Einwirkung von Jod auf Mesitylen in Gegenwart von konz. Salpetersäure entsteht beim Erhitzen unter Rückfluß (9). (10) bildet sich beim Zutropfen von Brom im Dunkeln zu Mesitylen mit Eisenpulver als Katalysator. Die Grignardverbindung von (10) wird mit festem Kohlendioxid und nachfolgender Hydrolyse zur Carbonsäure (11) umgesetzt. Die Veresterung zu (13) wird nicht direkt mit Diazomethan, sondern über das Säurechlorid (12) mit Methanol durchgeführt. (12) ist aus (11) mit Thionylchlorid auf einfache Weise leicht zugänglich.

2. Phenylmesitylenderivate

Neben der direkten Beeinflußung der o,o'-CH_3- und p-CH_3-Protonen durch vorwiegend induktive und mesomere Effekte, soll auch die Auswirkung unterschiedlicher Elektronendichten in aromatischen Ringsystemen verfolgt werden. Hierzu eignen sich besonders para substituierte Phenylmesitylenderivate mit den Substituenten X.

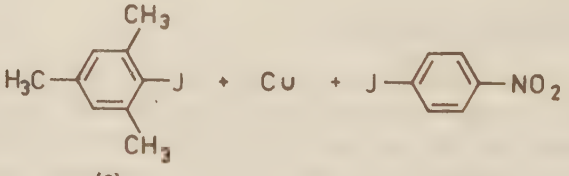


X =	- H	(14)	- CN	(20)
	- NO_2	(15)	- COOH	(21)
	- NH_2	(16)	- $COOCH_3$	(22)
	- F	(17)	- OH	(23)
	- Cl	(18)	- OCH_3	(24)
	- Br	(19)		

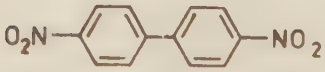
Die Synthese erfordert die Einführung der Mesitylgruppe in die p-Stellung monosubstituierter Benzolderivate. Da die Methylgruppen im Mesitylen eine starke sterische Hinderung verursachen, sind für die Synthese harte Reaktionsbedingungen oder ein Reaktionsverlauf über außerordentlich reaktive Zwischenstufen erforderlich. Dies ist auf verschiedene Arten möglich.

2.1.) Ullmann-Kondensation[14]

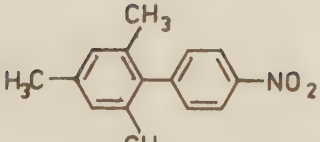
Ein äquimolares Gemisch der entsprechenden Jodaromaten wird mit Kupferpulver mehrere Stunden auf 200÷250°C erhitzt.



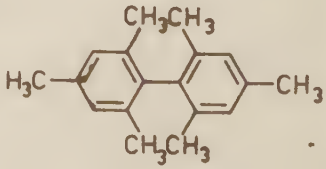
(9) (25)



(26)



(15)



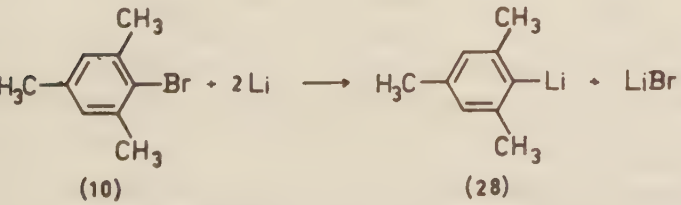
(27)

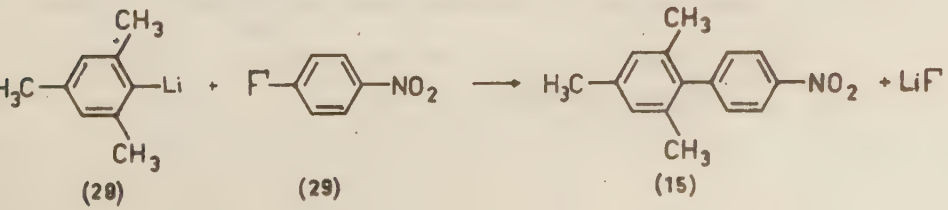
Wie aus der Reaktionsgleichung ersichtlich ist, entstehen beim Erhitzen verschiedener Jodaromaten mehrere Produkte nebeneinander. Dies erfordert einen großen Aufwand, um das gewünschte Reaktionsprodukt in reiner Form zu isolieren. Bei der Umsetzung von Jodmesitylen (9) mit p-Nitrojodbenzol (25) bildet sich infolge sterischer Effekte überwiegend 4,4'-Dinitrobiphenyl (26) neben wenig 1-Mesityl-4-nitrobenzol (15) und Bimesitylen (27). Die Ullmann-Kondensation eignet sich deshalb vorwiegend zur Darstellung symmetrischer Diphenylverbindungen. Die hohen Reaktionstemperaturen bewirken ebenfalls eine Verminderung der Ausbeuten infolge thermischer Zerstörung von Ausgangs- und Reaktionsprodukten.

2.2.) Nucleophile Substitution an Aromaten[15]

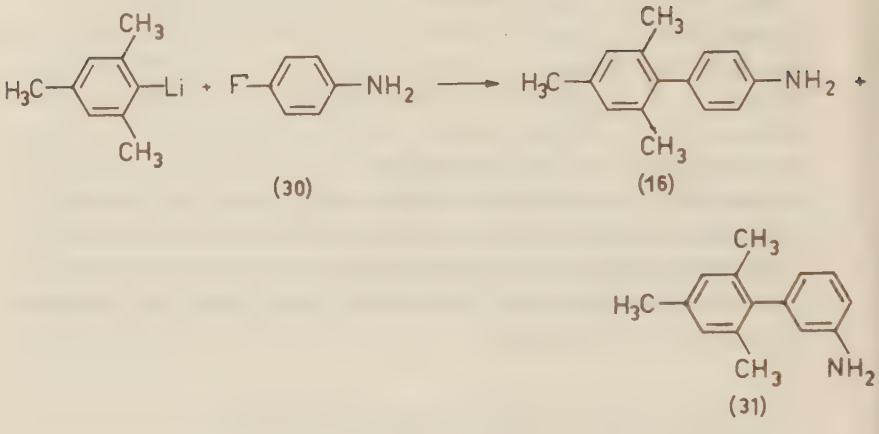
Aromatische Verbindungen lassen sich leicht substituieren. Dabei erfolgt eine elektrophile Substitution wesentlich leichter als eine nucleophile. Die Einführung der Mesitylgruppe durch nucleophile Substitution in 1,4-disubstituierte Benzolderivate ist nur bedingt möglich. Die Substitution durch elektronenanziehende Substituenten 2. Ordnung an aktivierten Aromaten führt zum para-Produkt. Bei nichtaktivierten Aromaten tritt intermediär das entsprechende Arin auf. Dies führt zur Bildung sowohl von para - als auch meta Produkten.

2.2.1. aktivierter Aromat





2.2.2. nichtaktivierter Aromat



(30) (16) (31)

Bei den Halogenverbindungen haben sich die Fluorderivate für die nucleophile Substitution als am reaktionsfähigsten erwiesen.
Die nucleophile Substitution an p-disubstituierten Benzolverbindungen hat sich zur Einführung der Mesitylgruppe als ungeeignet erwiesen, da die Ausbeuten an Reaktionsprodukten zu gering sind.

2.3.) Gomberg - Bachmann - Reaktion

Diese Reaktion wurde 1924 von M. Gomberg und W. E. Bachmann[16] in Michigan bei der Synthese von Biarylen entwickelt.
Die Aminogruppe in aromatischen Aminen wird radikalisch durch Arylreste ersetzt. Dies ist auf folgende Weise möglich[17]:

2.3.1. Umsetzung der Aryldiazohydroxide oder Aryldiazoacetate mit der entsprechenden aromatischen Verbindung.

2.3.2. Umsetzung des Arylnitrosoacetylamins mit dem entsprechenden Aromaten.

Es ist erforderlich, daß die aromatische Komponente eine Flüssigkeit ist, da in Lösungen häufig eine Reaktion mit dem Lösungsmittel beobachtet wird.

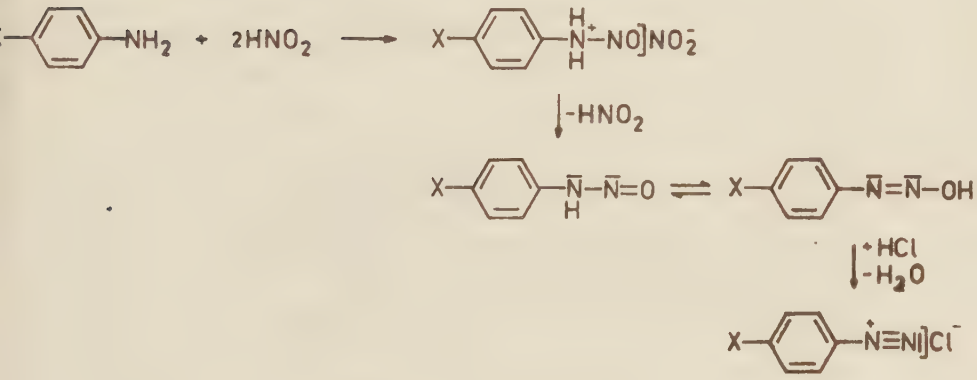
2.3.1. Diazo-Reaktion:

1. Stufe: (Diazotierung)

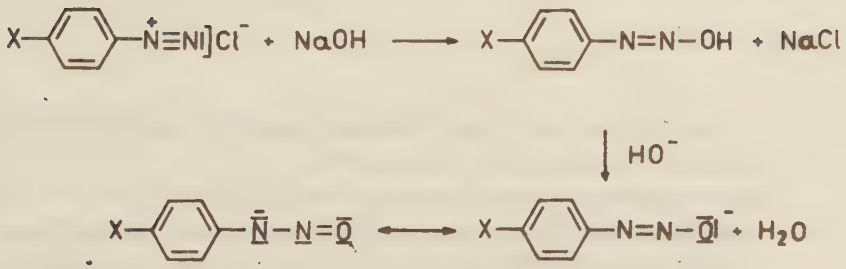
$$NaNO_2 + HCl \longrightarrow NaCl + HNO_2$$

$$2\,HNO_2 \rightleftharpoons N_2O_3 + H_2O$$

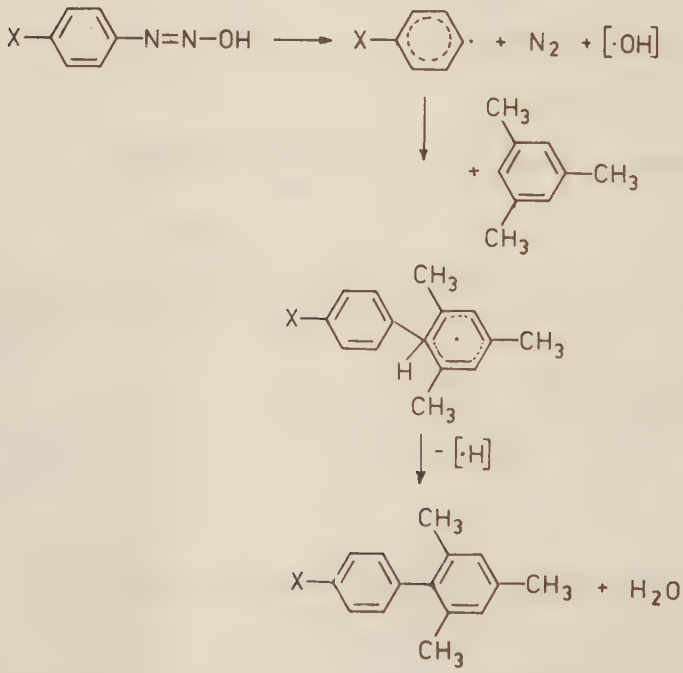
$$N_2O_3 \rightleftharpoons NO^{(+)} + NO_2^{(-)}$$



2. Stufe: (radikalische Substitution)

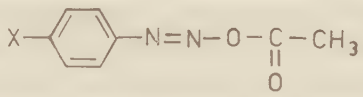


Die Stabilität der Diazotate ist stark von den Reaktionsbedingungen abhängig unter denen sie hergestellt werden. Das durch Zutropfen von NaOH-Lösung gebildete Aryldiazohydroxid reagiert mit dem zugesetzten Aromat durch radikalische Substitution wie folgt weiter.



Im Labor wird die Diazo-Reaktion unter folgenden experimentellen Bedingungen durchgeführt:
Das aromatische Amin wird wie üblich diazotiert, die Diazoniumsalzlösung abfiltriert und mit einem großen Überschuß an Aromat versetzt. Zu der erhaltenen Suspension tropft man langsam bei 0 - 5°C eine äquimolare Menge an 15 - 40 % iger NaOH-Lösung hinzu. In der wässrigen Lösung bildet sich das Diazohydroxid, dieses wird von der or-

ganischen Komponente extrahiert und reagiert mit dieser wie erwähnt. Da ein heterogenes Reaktionsgemisch vorliegt, ist intensives Rühren erforderlich.
Die inverse Durchführung der Diazo-Reaktion ist ebenfalls möglich. Hierbei wird die Diazoniumsalzlösung zu überschüssiger NaOH-Lösung gegeben und dann unter Rühren der Aromat hinzugefügt.
Anstelle von NaOH-Lösung kann auch eine Natriumaccetat-Lösung verwendet werden. Dabei bildet sich das entsprechende Aryldiazoacetat, das ebenfalls radikalisch zerfällt.

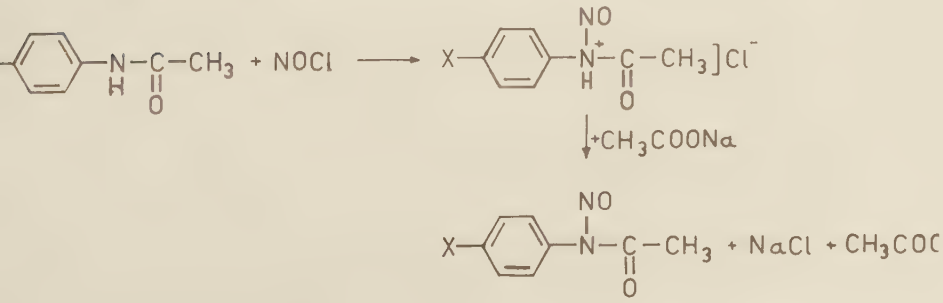


2.3.2. Nitrosoacetylamin-Reaktion:

Diese Synthese wurde von Hey und Mitarbeitern[18] entwickelt. Die Reaktion läuft in mehreren Teilschritten ab.[19]

1. Stufe: Acetylierung des Amins

2. Stufe: Nitrosierung des Acylierungsprodukts mit N_2O_3 oder NOCl



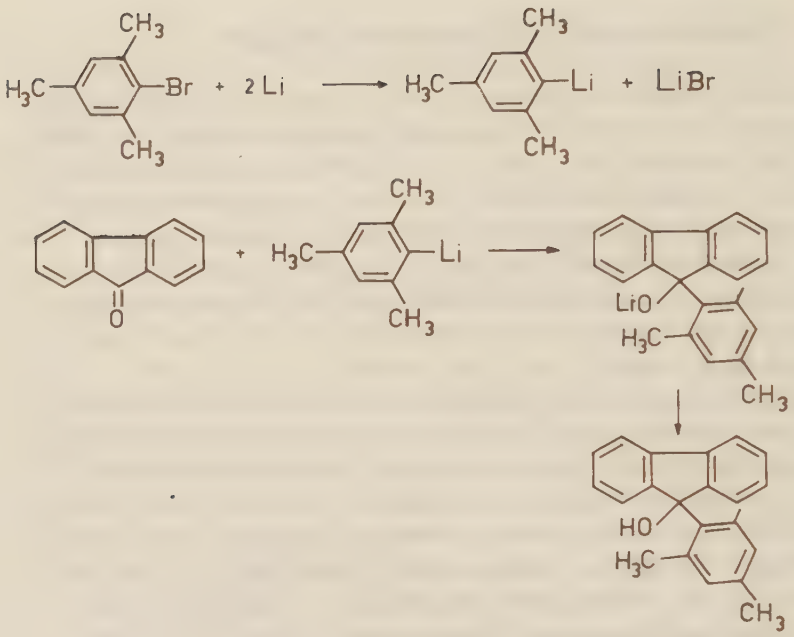
Bei der Nitrosierung des Acylamins leitet man NOCl in eine Lösung des Amins in Acetanhydrid und Natriumaccetat. Das Nitrosoderivat lagert sich in das Aryldiazoacetat um, und reagiert mit der aromatischen Komponente wie beim Diazohydroxid erwähnt, weiter.
Einige Phenylmesitylderivate sind nach Gomberg-Bachmann direkt aus den entsprechend substituierten p-Anilinen erhältlich. Bei der Zugabe einer Anilindiazoniumsalzlösung zu einem Gemisch aus Mesitylen und überschüssiger Natronlauge bildet sich (14). Aus p-Nitroanilin ist (15) zugänglich, wobei zu diazotiertem p-Nitroanilin und Mesitylen langsam Natriumacetatlösung zugetropft wird. Die katalytische Reduktion der Nitroverbindung (15) mit Pd/Aktivkohle bei Normaldruck führt zum Amin (16). Die Darstellung von (17), (18), (19) und (24) aus p-Fluor-, p-Chlor, p-Brom und p-Methoxyanilin erfolgt nach der eigentlichen Gomberg - Bachmann - Methode. Durch Sandmeyer-Reaktion gelangt man von (16) zur Cyanoverbindung (20) und über die Grignardverbindung von (19) analog (11) zur Carbonsäure (21). Durch Veresterung mit Diazomethan entsteht (22). Die Verkochung der Diazoniumsalzlösung von (16) ergibt das Phenol (23). Die Synthese von (23) aus p-Aminophenol ist nicht möglich, da sich im alkalischen Medium das p-Diazohydroxidphenolat bildet. Dieses wird von Mesitylen nicht aus der wässrigen Phase extrahiert.

3. Mesitylderivate vom Triphenylmethan-Typ:

Spricht die Mesitylgruppe auf unterschiedliche Elektronendichten an, so muß dies beim Auftreten positiver oder negativer Ladungen an einem Kohlenstoffatom besonders deutlich in Erscheinung treten. Dies soll an Triphenylmethanderivaten unterschiedlicher Struktur untersucht werden.
Die erforderlichen Carbeniumionen bilden sich aus den Carbinolen in Trifluoressigsäure und die Carbanionen aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen durch Umsetzung mit Methyllithium.
Grignardverbindungen reagieren mit Ketonen unter Bildung von Carbinolen. Diese Reaktion läuft über einen cyclischen Sechsring-Übergangszustand ab. Bei großen Molekülresten ist infolge sterischer Hinderung die Bildung dieser Zwischenstufe nicht möglich, sodaß keine Umsetzung mit dem Keton erfolgt. Der Einfluß sterischer Effekte läßt sich bei der Synthese der im folgenden beschriebenen Triphenylmethanderivate durch Anwendung der entsprechenden Lithiumorganischen Verbindung weitgehend ausschalten. In diesen Fällen wurde das sehr reaktionsfähige Mesityllithium verwendet.

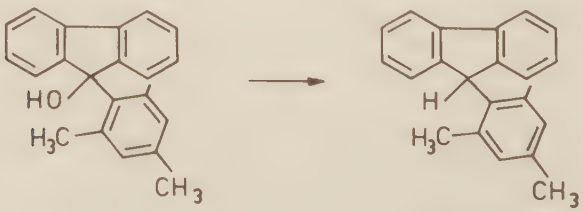
3.1. 9-Mesitylfluorenderivate:

Bei der Umsetzung von Mesityllithium in ätherischer Phase, das aus Brommesitylen und metallischem Lithium zugänglich ist, mit Fluorenon (32) entsteht unter nachfolgender Hydrolyse (33).



(33)

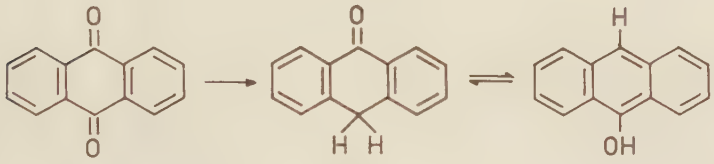
Bei dem Versuch (33) mittels einer Grignardreaktion in Tetrahydrofuran bei 0-80°C und Magnesiumbromid als Katalysator darzustellen, konnte nur Bimesitylen (27) isoliert werden.
(33) läßt sich durch Rückflußkochen mit konz. Ameisensäure zu (34) reduzieren.



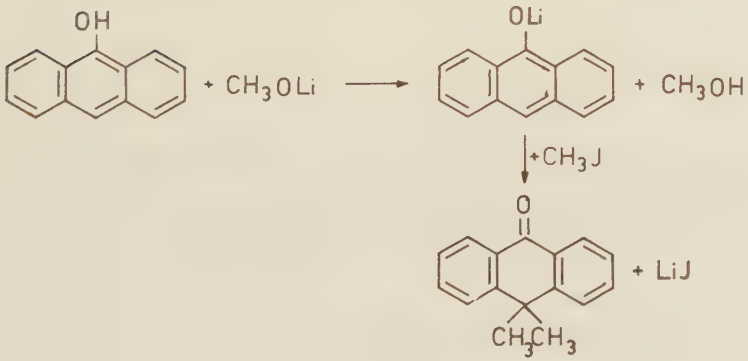
(34)

3.2. 10,10-Dimethyl-9-mesityl-9,10-dihydroanthracen-derivate:

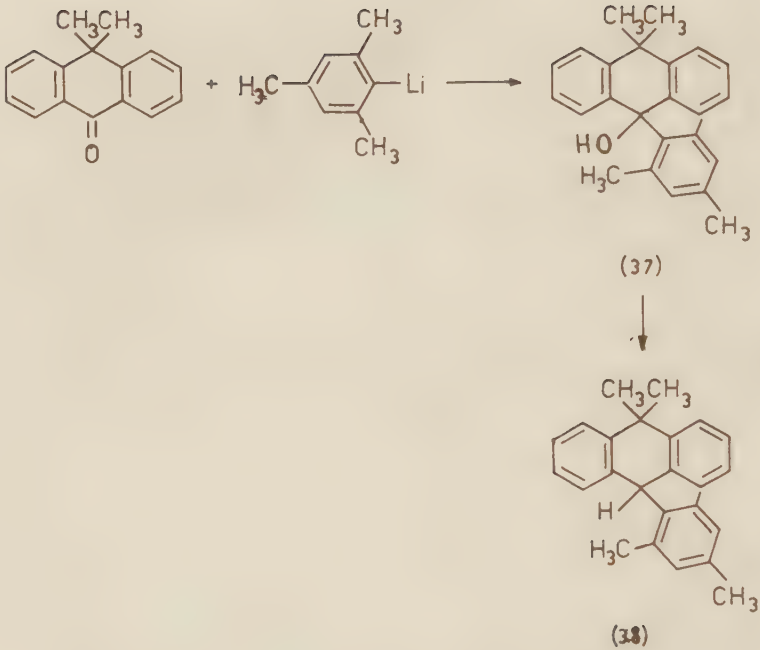
Die Reduktion von Anthrachinon mit Zn in essigsaurer Lösung führt zum Anthron (35). Dessen Lithiumsalz liefert mit Methyljodid bei 150°C im Autoklaven das 10,10- Dimethylanthron (36). Die Reaktion mit Mesityllithium ergibt (37), das durch katalytische Reduktion mit Pd/ Aktivkohle in saurer Lösung in (38) überführt wird.



(35)



(36)



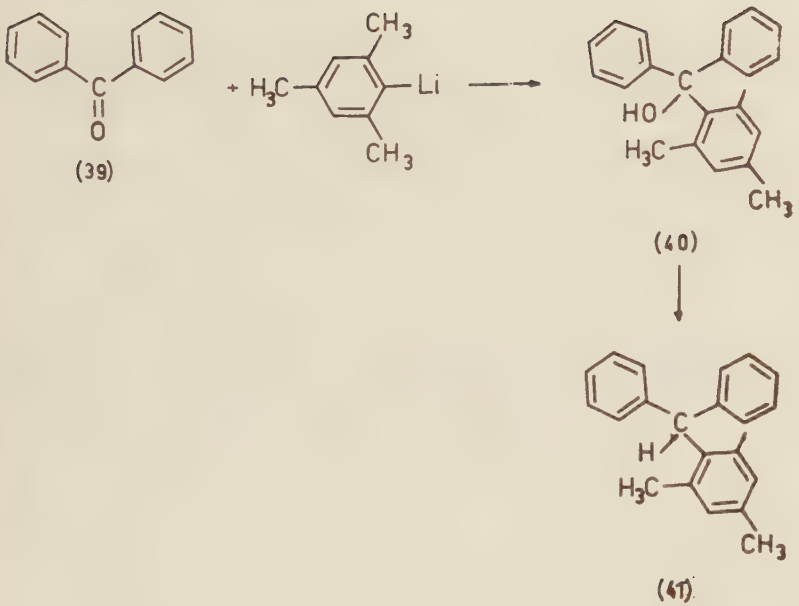
(37)

(38)

Nach der Reduktion von (37) zu (38) trat im Massenspektrum der Molekülionenpeak bei 300 anstatt 296 auf. Das um + 4 höhere Molekulargewicht konnte nicht erklärt werden.

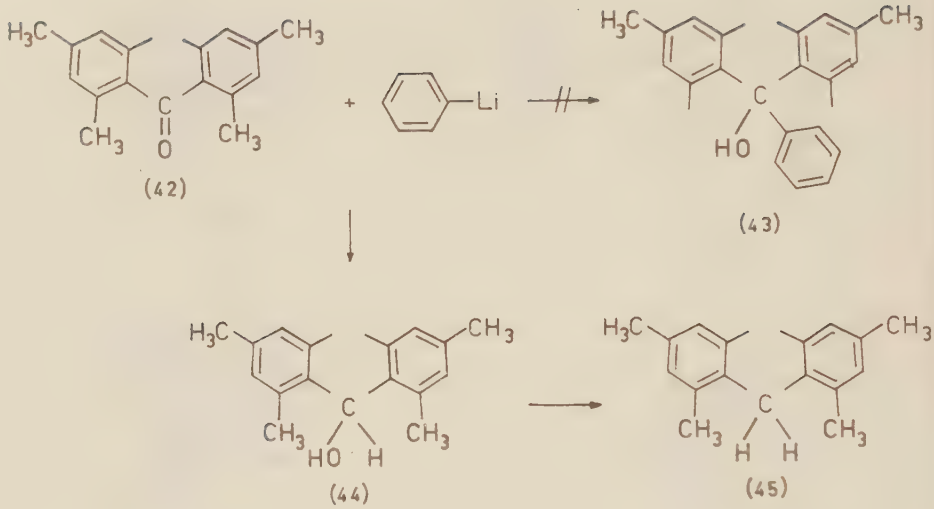
3.3. Diphenylmesitylmethanderivate:

Die Umsetzung von Benzophenon (39) mit Mesityllithium liefert (40). Dieses wird katalytisch in Gegenwart von Säure zu (41) reduziert. Hier wurde ebenfalls massenspektrometrisch ein um 4 Masseeinheiten höheres Molekulargewicht gefunden.



3.4. Dimesitylphenylmethanderivate:

In Analogie zu den obigen Umsetzungen, sollte bei der Reaktion von Dimesitylketon (42) mit Phenyllithium Dimesitylphenylmethylcarbinol (43) gebildet werden. Bei der Synthese konnte jedoch nur das Dimesitylcarbinol (44) isoliert werden. Dies wird analog (37) katalytisch in saurer Lösung zu (45) reduziert.

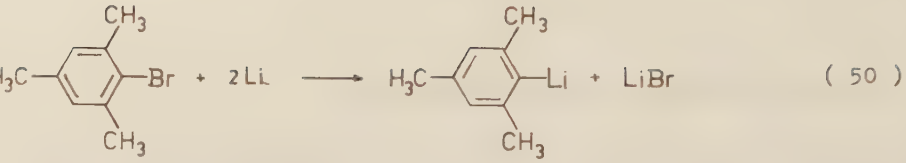


3.5. Trimesitylmethanderivate:

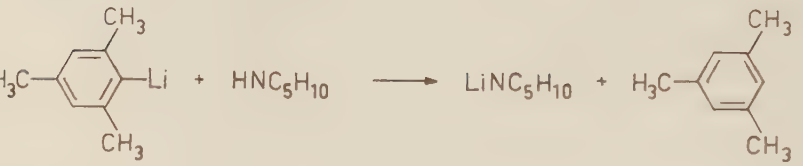
Die Darstellung von Trimesitylmethylcarbinol aus Dimesitylketon und Mesityllithium war nicht möglich. Beim Kochen der Reaktionskomponenten unter Rückfluß trat eine intensive Blaufärbung auf, die jedoch bei der anschließenden Hydrolyse wieder verschwand. Beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches konnte der überwiegende Teil des eingesetzten Ketons zurückgewonnen werden.
Durch die erhöhte Reaktivität von Mesityllithium gegenüber der entsprechenden Grignardverbindung gelingt es, die beschriebenen Carbinole darzustellen. Dabei muß beachtet werden, daß keine quantitative Umsetzung von Brommesitylen mit Lithium gelingt. Die Bildung von Lithiumbromid an der Metalloberfläche verhindert dessen vollständige Reaktion mit der aromatischen Halogenverbindung. Es hat sich deshalb als vorteilhaft erwiesen, Brommesitylen und Lithium mindestens in doppelt molarer Menge, bezogen auf das Keton, einzusetzen.

4. Mesityl-substituierte anellierte Aromaten

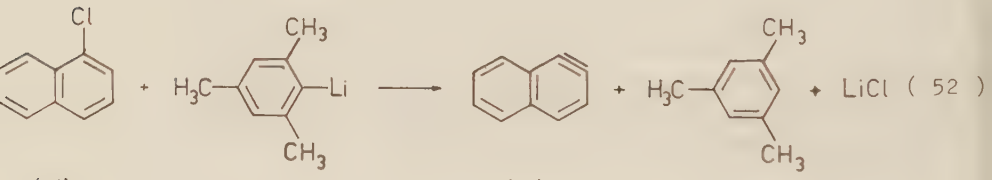
In anellierten aromatischen Verbindungen findet eine Delokalisation der π - Elektronen über das gesamte Ringsystem statt. Dabei interessiert die Frage wie die Aufspaltung der Methylprotonensignale eines Mesitylsubstituenten von der Größe des π - Elektronensystems und von der Verknüpfungsstelle abhängig ist. Die Einführung der Mesitylgruppe in anellierte Aromaten [20] ist durch nucleophile Substitution möglich. Nach Huisgen [21] wird durch die katalytische Wirkung von Piperidin die Ausbeute wesentlich gesteigert. Die Synthese verläuft unter Arinbildung nach einem Eliminierungs - Additionsmechanismus über folgende Zwischenstufen:



(50)

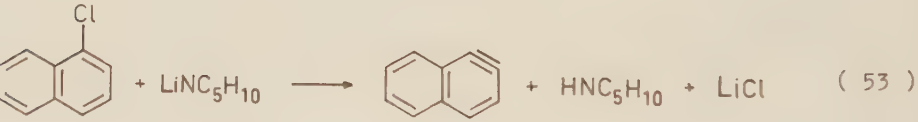


(51)

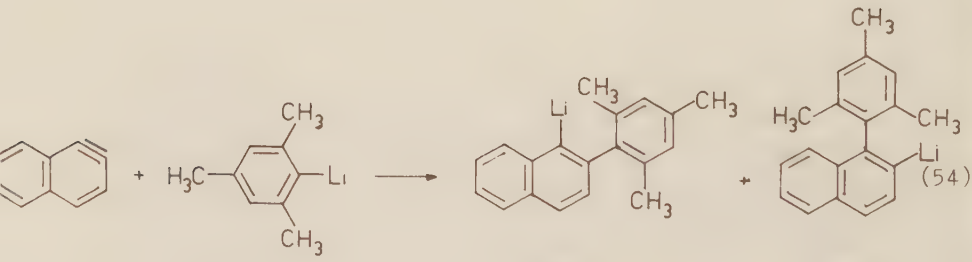


(46) (47)

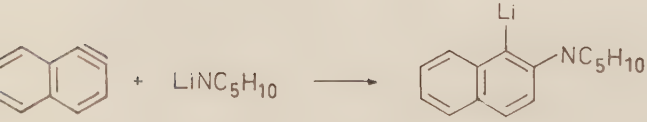
(52)



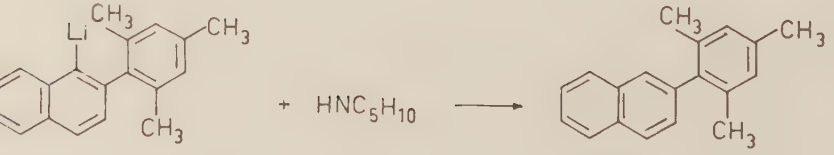
(53)



(48a) (49a) (54)



(55)

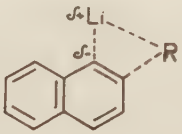


(48)

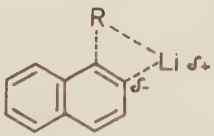
(56 a)

+ $LiNC_5H_{10}$

Mesityllithium und Lithiumpiperidid bilden aus 1-Chlornaphtalin (46) das entsprechende 1,2-Naphthin (47). Reaktion (53) läuft gegenüber (52) trotz der höheren Konzentration an Mesityllithium wesentlich rascher ab. Anschließend reagieren beide Basen mit dem Naphthin weiter. Bei dieser nucleophilen Addition an die Zwischenstufe bewirkt die größere Konzentration an Mesityllithium die überwiegende Bildung von Mesitylnaphthalin. Infolge der intermediären Entstehung von (47), wird sowohl (48) als auch (49) erhalten. Da die beiden Isomeren sich in ihrem physikalischen Eigenschaften nur wenig unterscheiden, erfolgt ihre Trennung säulenchromatographisch.
Nach Ablauf der Reaktion über (47) ist eine Bildung der Substitutionsprodukte im Verhältnis 1 : 1 anzunehmen. Experimentell wurde jedoch annähernd doppelt soviel (48) wie (49) isoliert. Nach Huisgen [22] müssen elektronische Faktoren für die Orientierung von Mesityllithium maßgebend sein.



(57a)



(57b)

Die Anlagerung der lithiumorganischen Verbindung verläuft exergonisch. Der Übergangszustand ist strukturell dem Arin noch ähnlich. In der Reaktionskoordinatenbetrachtung bedeutet das eine schwache Bindung zwischen R und dem Naphthin-Kohlenstoff und damit eine große Bindungslänge. Das Carbanion der metallorganischen Verbindung nähert sich dem Naphthin auf dem Wege bis zum Übergangszustand (57 b) noch nicht so weit, daß es zu einer Wechselwirkung mit dem peri-Wasserstoff kommt.
Befindet sich die negative Ladung am Kohlenstoffatom C_1 in (48 a), so kann der benachbarte Benzolkern infolge

seines -I-Effektes einen Teil der negativen Ladung übernehmen. Dadurch wird der Übergangszustand (57 a) energetisch günstiger und es bildet sich bevorzugt (48).
Der Einfluß der sterischen Hinderung bei der Substitution durch die Mesitylgruppe darf ebenfalls nicht vernachlässigt werden. Dieser Effekt dürfte sich in einer höheren Ausbeute an (48) ausdrücken.
Bei der Einführung der Mesitylgruppe durch nucleophile Substitution mit Mesityllithium sind einige Schwierigkeiten zu überwinden. Wie bereits erwähnt, erfolgt keine quantitative Umsetzung von Brommesitylen mit Lithium. Um eine Reaktion des überschüssigen Lithiums mit Chlornaphthalin zu verhindern, muß dieses durch Filtration über Glaswolle unter weitgehendem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit entfernt werden. Daneben ist Mesityllithium in Äther relativ schwerlöslich. Es fällt überwiegend zusammen mit LiBr aus. Die Reaktion mit 1-Chlornaphthalin erfolgt deshalb vorwiegend in heterogener Phase. Dies erfordert eine längere Reaktionszeit.
Die Bildung von (48) und (49) nebeneinander wird bei der Darstellung nach Gomberg-Bachmann ausgeschlossen. Versuche, die Synthese auf diese Weise durchzuführen waren jedoch erfolglos. Bei der Diazotierung der entsprechenden aromatischen Amine entstanden sofort dunkelrote bis blaue Azoverbindungen.
Als weitere homologen Verbindungen der annelierten Aromaten sollten 1- und 2-Mesitylanthracen hergestellt werden.

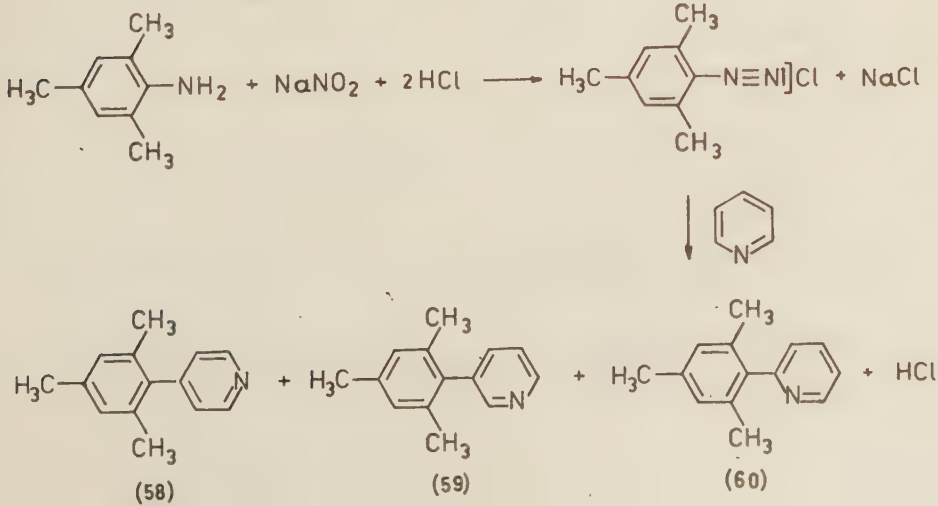
Hierfür bieten sich mehrere Möglichkeiten an:

1. Die Einführung der Mesitylgruppe durch nucleophile Substitution analog der Umsetzung von 1-Chlornaphthalin mit Mesityllithium. Zu beachten ist, daß sich die beiden äußeren Ringe im Anthracen chemisch ähnlich wie Benzol verhalten.
2. Bei der Gomberg - Bachmann - Arylierung kann entweder Mesitylen oder Anthracen als aromatische Komponente ein-

gesetzt werden. Ausgehend von 1- oder 2- Aminoanthracen entstehen bei der Diazotierung sofort Azoprodukte. Wird Aminomesitylen diazotiert, so muß Anthracen in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform oder Benzol mit dem Mesityldiazohydroxid umgesetzt werden. Infolge relativ geringer Löslichkeit in obigen Lösungsmitteln, ist die Gesamtmenge an Anthracen im Reaktionsgemisch gering. Dies führt zu einer erhöhten Bildung von Nebenprodukten. Es war bei keinem der beschriebenen Synthesewege möglich, die gewünschten Reaktionsprodukte nachzuweisen, noch zu isolieren.

5. Mesityl - pyridine:

Heteroatome in aromatischen Verbindungen bewirken eine ungleiche Verteilung der π - Elektronen im Ringsystem. Die Auswirkungen unterschiedlicher Elektronendichten auf die ^1H - Resonanz der Methylgruppen von Mesitylsubstituenten soll an α-, β- und γ- Mesitylpyridin untersucht werden. Die Darstellung der 3 Isomeren ist sowohl durch nucleophile Substitution als auch durch Gomberg - Bachmann - Arylierung möglich. Infolge des radikalischen Verlaufs der Gomberg - Bachmann - Reaktion sollten die verschiedenen Substitutionsprodukte nebeneinander entstehen.



(58) (59) (60)

Da Pyridin stark basisch ist, muß keine NaOH - Lösung zugefügt werden. Es genügt die Diazoniumsalzlösung bei 40 - 50°C unter Rühren langsam in überschüssiges Pyridin zu tropfen. Abweichend von der in der Literatur beschriebenen Darstellung von Phenylpyridinen [19], konnte nur das entsprechende γ - Mesitylpyridin isoliert werden.

II. Der Ringstrom - Ein Modell, seine Bedeutung und seine Problematik

Für den organischen Chemiker sind mit der Bezeichnung aromatisch bestimmte Eigenschaften der betreffenden chemischen Verbindung verknüpft. Die rasche Entwicklung der organischen und anorganischen Chemie in den vergangenen Jahren löste jedoch bei dieser Gruppe von Substanzen oft Verwirrung aus, da eine Vorliebe mancher Chemiker darin bestand, neu entdeckten Verbindungen aromatenähnliche Eigenschaften zuzuschreiben. Das abweichende chemische Verhalten von den in der Einleitung erwähnten Aromatizitätskriterien wurde durch Einführung der Bezeichnungen pseudoaromatisch [23,24,25], quasiaromatisch [26], antiaromatisch [27,28], nichtaromatisch [27] und homoaromatisch [29,30] ausgedrückt. Der Begriff Aromatizität war deshalb immer häufiger Anlaß zu Kritik und einige anorganische Chemiker [31] forderten ihn ganz abzuschaffen und durch die umfassendere Bezeichnung "Strobolismus" zu ersetzen.
Als wesentliche Aufgabe dieser Arbeit soll versucht werden, durch Entwicklung eines experimentellen Aromatizitätskriteriums eindeutige Aussagen über den aromatischen Charakter von konjugiert ungesättigten Ringsystemen zu erhalten. Vielleicht ergibt sich daraus die Möglichkeit, den Begriff "aromatisch" klarer zu definieren.
Um die Zweckmäßigkeit des neuen experimentellen Aromatizitätskriteriums zu gewährleisten, sollten von diesem folgende Bedingungen erfüllt werden.

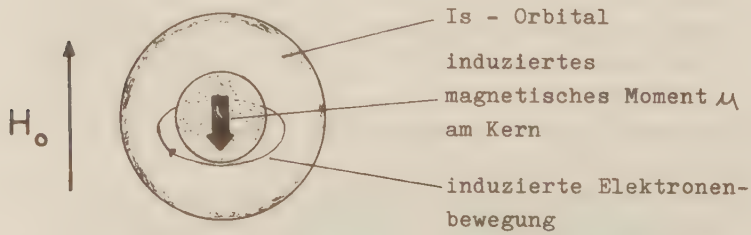
1. Bei der Erprobung des Aromatizitätskriteriums an aromatischen Verbindungen, die mittels anderer Methoden bereits ausführlich untersucht sind, müssen die neu erhaltenen Informationen mit schon Bekannten in Einklang stehen.
2. Aussagen über den aromatischen Charakter sollen qualitativ leicht möglich sein.
3. Geringer experimenteller Aufwand und Berücksichtigung bewährter physikalisch chemischer Meßmethoden.
4. Unbegrenzte Anwendung auf alle chemischen Verbindungen.

Die NMR-Spektroskopie hat sich als ein wertvolles Hilfsmittel in der Chemie erwiesen. Die Identifizierung und Strukturaufklärung von organischen Verbindungen ist ohne ^{1}H- und ^{13}C- Spektroskopie nicht mehr denkbar. Durch die umfangreichen Informationen, die von ^{1}H- und ^{13}C- Spektren geliefert werden, wird der Aufwand zur Identifizierung chemischer Verbindungen wesentlich geringer. Hierzu leistet der hohe technische Stand der Meßgeräte, im besonderen die Entwicklung der PFT- Spektroskopie, einen wesentlichen Beitrag.

Infolge der vielen Informationen, die einem NMR-Spektrum zu entnehmen sind und der Bewährung dieser Meßmethode in der Chemie seit vielen Jahren wurde sie als ein experimentelles Hilfsmittel zur Lösung der gestellten Aufgabe ausgewählt.

Mittels der NMR-Spektroskopie werden Grundzustandseigenschaften von Molekülen untersucht. Dabei wird experimentell in einem Magnetfeld das Umklappen eines Kernspins vom Betrag 1/2 h aus einer zum Feld parallelen Orientierung in eine antiparallele beobachtet. Die im NMR-Spektrum beobachtete chemische Verschiebung von Protonen- oder ^{13}C - Atomsignalen ist eng mit der magnetischen Suszeptibilität und Anisotropie der untersuchten Verbindung verknüpft.

Befindet sich ein Atom in einem äußeren Magnetfeld $\vec{H}_o$, so wird durch dessen Beeinflussung der Bewegung der Elektronen ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$ induziert, das nach der Lenzschen Regel dem Erregerfeld entgegenwirkt.



Am Ort des Atomkernes wirkt ein verringertes Magnetfeld

$$H_{lokal} = H_o (1 - \sigma)$$

wobei σ die Abschirmkonstante ist.
In einem freien Atom bilden die Elektronen eine kugelförmige Ladungswolke. Der Einfluß eines äußeren Magnetfeldes läßt sich leicht beschreiben. Wesentlich schwieriger werden die Verhältnisse bei Atomen in Molekülen. In Kohlenwasserstoffen sind infolge unterschiedlicher Elektronegativität von Kohlenstoff und Wasserstoff die Elektronen nicht mehr gleichmäßig auf die einzelnen Atome verteilt, außerdem muß bei cyclischen, konjugiert ungesättigten Verbindungen die Elektronenbewegung im gesamten Molekül berücksichtigt werden. Diese Effekte wirken sich auf die magnetische Suszeptibilität der Moleküle aus. Van Vleck [33] konnte quantenmechanisch zeigen, daß es sowohl einen temperaturunabhängigen Dia- als auch Paramagnetismus gibt. Beide treten immer zusammen auf und lassen sich durch Suszeptibilitätsmessungen nicht getrennt bestimmen. Bei Molekülen mit einem permanenten magnetischen Moment wird daneben noch ein temperaturabhängiger Paramagnetismus gefunden.

Die Bewegung von Elektronen mit dem Impuls $\vec{P}$ wird bei Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes φ_γ mit dem Vektorpotential $\vec{A}$ und "gemitteltem" elektrostatischem Potential V klassisch durch die Hamilton-Funktion

$$H = \sum \frac{1}{2m} (P_i - \frac{e}{c} \vec{A}_i)^2 + V$$

beschrieben.
Die Störung durch das äußere Magnetfeld wird durch H_1 berücksichtigt. Es gilt dann

$$H = H_o + H_1$$

Bei konstantem äußerem Feld in z-Richtung folgt

$$H = H_o - \sum \left[\frac{e\varphi_\gamma}{2mc} (x_i P_{yi} - y_i P_{xi}) - \frac{e^2 \varphi_\gamma^2}{8mc^2} (x_i^2 + y_i^2) \right]$$

Für das magnetische Moment M_z gilt

$$M_z = -\frac{\partial H}{\partial \varphi_\gamma} = \sum \left[\frac{e}{2mc} \left(x_i p_{yi} - y_i p_{xi} \right) - \frac{e^2 \varphi_\gamma}{4mc^2} \left(x_i^2 + y_i^2 \right) \right]$$

Das erste Glied berücksichtigt den Paramagnetismus, das zweite den Diamagnetismus.
Das zweite Glied führt mit $\chi = \frac{M}{\varphi_\gamma}$ und $\frac{x^2 + y^2}{r^2} = \frac{2}{3}$

zu der von Langevin abgeleiteten Beziehung

$$\chi_M = -\frac{e^2 \cdot N_L}{6mc^2} \sum \bar{r}_i^2$$

wobei χ_M - Molsusceptibilität
N_L - Loschmidtsche Zahl
$\bar{r}_i^2$ - mittleres Abstandsquadrat des i - ten Elektrons vom Atomkern.

Die quantenmechanische Betrachtung der Elektronenbewegung im Magnetfeld führt für den Hamiltonoperator $\underline{H}$ zu der Beziehung

$$\underline{H} = \underline{H}_o - \sum \left[\frac{e h}{4\pi mc} \left(x_i \frac{\partial}{\partial y_i} - y_i \frac{\partial}{\partial x_i} \right) \varphi_\gamma - \frac{e^2}{8mc^2} \left(x_i^2 + y_i^2 \right) \varphi_\gamma^2 \right]$$

Die Störungsrechnung führt im Gegensatz zur klassischen Betrachtung bei unsymetrischer Elektronenverteilung zu einem temperaturunabhängigen Paramagnetismus.
Für die Energie E_M des Systems im Magnetfeld gilt

$$E_M = E_n^o - \varphi_\gamma \langle n | M_z^o | n \rangle - \varphi_\gamma^2 \sum \frac{\langle n | M_z^o | m \rangle^2}{E_n^o - E_m^o} + \varphi_\gamma^2 \frac{e^2}{8mc^2} \sum \langle n | x^2 + y^2 |$$

n,m - Energieeigenzustände
Index "O" - ohne äußeres Feld

Damit folgt für den quantenmechanischen Erwartungswert des magnetischen Moments m_z

$$m_z = -\frac{\partial E_M}{\partial \varphi_\gamma} = -\langle n | M_z^o | n \rangle + 2\varphi_\gamma \sum \frac{\langle n | M_z^o | m \rangle^2}{E_n^o - E_m^o} - 2\varphi_\gamma \frac{e^2}{8mc^2} \sum \langle n | x^2 + y^2$$

Der erste Term entspricht dem klassischen Bahnparamagnetismus und der dritte dem klassischen Diamagnetismus. Der zweite Term stellt einen paramagnetischen Anteil dar. Seine quantenmechanische Berechnung ist sehr schwierig, da alle Triplettanregungsenergien des Moleküls bekannt sein müssen.

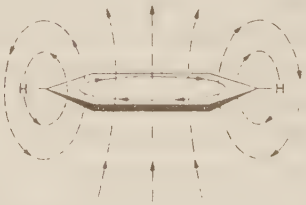
Die Abschirmung σ im Molekül beruht auf Beiträgen der einzelnen Atome oder Atomgruppen [34,35]. Diese setzen sich wie folgt zusammen:

$$\sigma = \sigma_d^L + \sigma_p^L + \sigma_d^{/\!/} + \sigma_p^{/\!/} + \sigma_d^A + \sigma_s$$

1. Der lokale Diamagnetismus σ_d^L am betrachteten Kern wird durch die induzierte Bewegung der σ - Elektronen im Bereich des 1 s - Orbitals des H - Atoms verursacht. Die Größe dieser diamagnetischen Verschiebung ist von benachbarten elektrischen Ladungen und Dipolen, von induktiven, mesomeren und Van der Waals Effekten abhängig. Beträchtliche induktive und elektrostatische Einflüße werden immer beim Auftreten von Heteroatomen beobachtet. Die Elektronegativität von hybridisierten C - Atomen wird von $sp^3 \longrightarrow sp$ größer. Mit zunehmendem s - Charakter wird also die C - H - Bindung polarer und σ_d^L größer.
2. Der lokale Paramagnetismus σ_p^L tritt besonders bei ^{19}F-, ^{13}C- und ^{14}N-Kernen in Erscheinung. Die chemische Verschiebung der Protonenresonanzsignale wird von σ_p^L nur wenig beeinflußt, die Resonanzsignale von ^{19}F, ^{13}C und ^{14}N dagegen sehr stark.
3. Dia- und paramagnetische Nachbareffekte σ_d^N und σ_p^N werden vorwiegend durch benachbarte Heteroatome und funktionelle Gruppen mit Heteroatomen hervorgerufen. Mit zunehmendem Abstand wirken sie sich nur noch geringfügig ($\sim \frac{1}{R^3}$) aus.
4. Einfluß interatomarer Elektronenbewegungen in benachbarten Atomgruppen σ_d^A.
5. Lösungsmitteleinflüße σ_s.

Um Lösungsmitteleinflüße weitgehend auszuschließen, werden für NMR - Messungen bevorzugt isotrope Lösungsmittel verwendet.

Die interatomaren Elektronenbewegungen σ^{A}_{d} weiten sich in cyclischen, konjugiert ungesättigten Verbindungen, zu einer Delokalisation der π - Elektronen über das gesamte Ringsystem aus. Darauf wird die ungewöhnlich hohe diamagnetische Suszeptibilität des Benzols und der übrigen aromatischen Verbindungen zurückgeführt. Das von Pauling [36] aufgestellte Ringstrom - Modell und Berechnungen von London [37] unter Zuhilfenahme der LCAO - Methode führten zu einer ersten Erklärung der Anisotropie von Aromaten. Für Pople [38,39,40] bildete der Ringstrom die Grundlage zur quantitativen Beschreibung der chemischen Verschiebung aromatischer Protonen.



Durch das äußere Magnetfeld $\vec{H}_o$ wird ein diamagnetischer Ringstrom induziert, der nach der Lenz'schen Regel so gerichtet ist, daß sein Sekundärfeld $\vec{H}'$ das angelegte Magnetfeld schwächt. Im Bereich der exocyclischen aromatischen Protonen verlaufen die Feldlinien parallel zu denen des äußeren Magnetfeldes, während sie innerhalb des Benzolringes antiparallel gerichtet sind. Protonen, die sich oberhalb und unterhalb der Ringebene befinden, werden dadurch stärker abgeschirmt und ihre Resonanz erfolgt somit bei größerer angelegter Magnetfeldstärke. Die Resonanz aromatischer Protonen findet bei niedrigerer Feldstärke statt, da sie außerhalb des Kohlenstoffgerüstes im Bereich der Moleküle ange-

ordnet sind.
Nach Pople kann das Sekundärfeld $\vec{H}'$ näherungsweise durch das Feld eines Punktdipols, der sich im Ringzentrum befindet beschrieben werden.
Steht die Molekülebene senkrecht zum angelegten Magnetfeld, so bewegen sich die π - Elektronen mit der Larmorfrequenz.

$$\omega_L = \frac{e_o \cdot H_o}{2 m c}$$

wobei e_o - Elementarladung
m - Elektronenmasse
H_o - Magnetfeldstärke
c - Lichtgeschwindigkeit

Der Elektronenbewegung entspricht ein elektrischer Strom i

$$i = n \cdot e_o \cdot \frac{\omega}{2} = \frac{3e_o^2 \cdot H_o}{2 \pi m c}$$; n - Zahl der π - Elektronen

Für das magnetische Moment $\vec{\mu}$ dieses Kreisstromes, das durch den Punktdipol dargestellt wird, gilt

$$\mu = i \cdot \frac{F}{c}$$ wobei F - die vom Ringstrom umschlossene Fläche ist

damit folgt

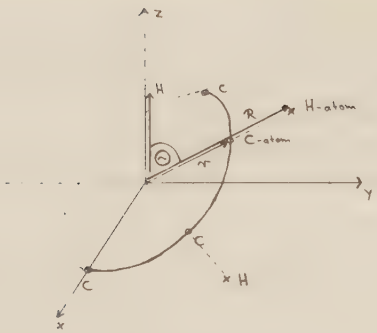
$$\mu = \frac{3e_o^2 r^2 \cdot H_o}{2 m c^2}$$; r - Ringradius, entspricht C - C - Abstand im Benzol

Dailey's [41] Berechnungen der magnetischen Suszeptibilität von Benzol ergaben, daß die vom Ringstrom umschlossene Fläche nicht wie von Pauling angenommen πr^2 beträgt. Die wirkliche Fläche ist kleiner und entspricht

$$F = \frac{3}{2} \sqrt{3} r^2$$

Das Sekundärfeld $\vec{H}'$ am Ort des Protons im Abstand R vom Zentrum läßt sich näherungsweise durch folgende Beziehung beschreiben:

$$H' = \frac{\mu}{R^3} (3 \cos^2 \Theta - 1)$$



andererseits gilt

$$H' = - \sigma \cdot H_o \quad ; \quad \sigma \text{ - chemische Verschiebung}$$

daraus folgt

$$\sigma = - \frac{H'}{H_o} = \frac{3e^2 \cdot r^2}{2mc^2 \cdot R^2} \quad (3 \cos^2 \Theta - 1)$$

Für Protonen in der Ringebene ist $\Theta = 90^\circ$ und damit

$$3 \cos^2 \Theta - 1 = - 1 \qquad \text{sodaß}$$

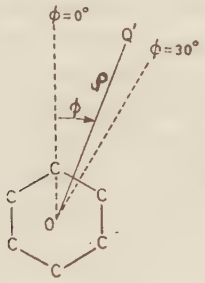
$$\sigma = - \frac{3 e^2 \cdot r^2}{2 m c^2 \cdot R^2}$$

Da die Moleküle sich räumlich beliebig anordnen können, muß auf Grund statistischer Erfahrungswerte angenommen werden, daß sich im Mittel nur 1/3 der gesamten Moleküle senkrecht zum angelegten Magnetfeld einstellt. Der Beitrag des Ringstromes zur chemischen Verschiebung σ beträgt somit

$$\sigma = - \frac{e^2 \cdot r^2}{2 m c^2 \cdot R^2}$$

Berechnet man σ für Benzol mit Ringradius r = 1,395 A und Protonenabstand R = 2,485 A so erhält man nach Pople für σ = - 1,75 ppm und nach Dailey σ = - 1,46 ppm. Experimentell wurde, bezogen auf die olefinischen Protonen des Cyclohexadiens (1,3) – 1,5 ppm beobachtet.
Fehlerhafte Werte von r und R beeinträchtigen die Dipol-

Näherung außerordentlich. Dies veranlaßte Waugh und Fessenden [42] den Magnetdipol durch eine Spule mit Radius r zu ersetzen, die von einem Strom aus n-Elektronen durchflossen wird. Für die Magnetfeldstärke $\vec{H}'$ senkrecht zur Molekülebene gilt für jeden beliebigen Ort, ausgedrückt in den Zylinderkoordinaten ϱ und z [43].



$$H' = -\frac{i}{r} \cdot \frac{2}{\left[(1+\varrho)^2+z^2\right]^{\frac{1}{2}}} \cdot \left[K(k) + \frac{1-\varrho^2-z^2}{(1-\varrho)^2+z^2} E(k)\right]$$

wobei $k^2 = \frac{4\varrho}{(1+\varrho)^2+z^2}$; E(k) und K(k) sind geschlossene elliptische Integrale.

daraus folgt für die chemische Verschiebung σ

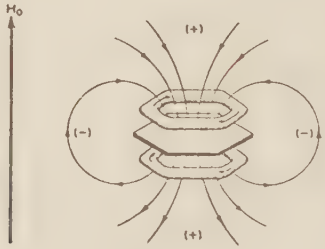
$$\sigma = \frac{n \cdot e^2}{4\pi m \cdot c \cdot r} \cdot \frac{2}{\left[(1+\varrho)^2+z^2\right]^{\frac{1}{2}}} \left[K + \frac{1-\varrho^2-z^2}{(1-\varrho)^2+z^2} E\right]$$

unter Berücksichtigung der statistischen Anordnung der Moleküle im Magnetfeld

$$\sigma = \frac{n \cdot e^2}{6\pi m\, c\, r} \cdot \frac{1}{\left[(1+\varrho)^2+z^2\right]^{\frac{1}{2}}} \left[K + \frac{1-\varrho^2-z^2}{(1-\varrho)^2+z^2} E\right]$$

Werden der Berechnung von σ die früher bereits erwähnten Werte für den Ringradius r und den Protonenabstand im Benzol zugrunde gelegt, so folgt aus obiger Berechnung der chemischen Verschiebung für die Benzolprotonen $\sigma = -2{,}2$ ppm. Der Unterschied zwischen berechneten und experimentell er-

mittelten δ - Werten ist darauf zurückzuführen, daß die maximale π- Elektronendichte nicht in der Molekülebene, sondern oberhalb und unterhalb dieser auftritt. Waugh und Fessenden zerlegten deshalb den Ringstrom in zwei Anteile, entsprechend den beiden π- Elektronenwolken in den p - Orbitalen.

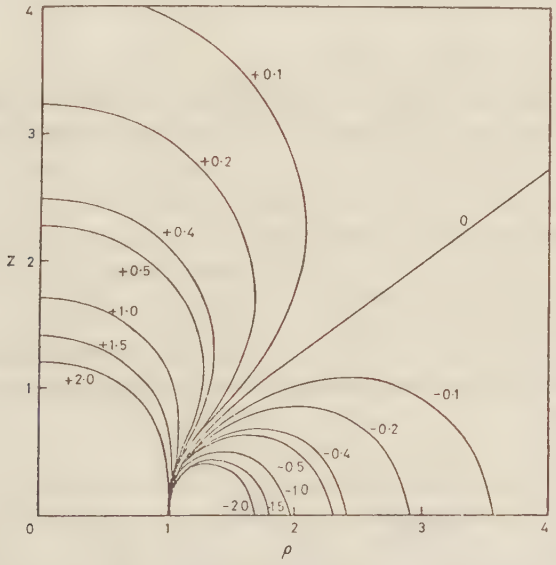


Um Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie zu erreichen, wurde der Abstand der beiden Ringströme als zusätzlicher Parameter eingeführt.
Unter Berücksichtigung eines Abstandes der beiden Teilströme von 1,28 A führten Johnson und Bovey [44)] umfangreiche Berechnungen über die chemische Verschiebung aromatischer Protonen durch. Ihre in graphischen Tabellen zusammengefaßten Ergebnisse erlauben die dia- oder paramagnetische Verschiebung eines Protons an jedem beliebigen Ort im Molekül vorherzusagen.
Das Ringstrom-Modell ermöglicht die qualitative Deutung der ^1H - NMR - Spektren annelierter Aromaten, wenn die chemische Verschiebung als Summe der Beiträge der einzelnen Benzolkerne aufgefaßt wird.

$$\delta^{R} = \delta^{R_0} + \delta^{R_1} + \ldots\ldots$$

Die Teilbeiträge δ^{Rn} lassen sich auf einfache Weise aus den von Johnson-Bovey berechneten Schaubildern entnehmen.

Die halbklassische Behandlung des Ringstromeffektes durch Pople [38 - 40] und Waugh und Fessenden [42] enthält jeweils Parameter, die von der Geometrie des betrachteten Moleküls abhängig sind. Mc Weeny [45] konnte mittels der HMO - Theorie durch Verallgemeinerung der LCAO - Störungsrechnung die imaginäre Störung durch ein äußeres Magnetfeld am Ort des Protons erfassen und so den Einfluß des Ringstromes auf die chemische Verschiebung ohne Einführung von Parametern beschreiben. Dies war der Grund für Haigh und Mallion [46,47] die von Johnson und Bovey durchgeführten Berechnungen zu verbessern. Sie konnten zeigen, daß bei der halbklassischen Behandlung des Ringstromes dessen Einfluß überbewertet wird. Die Ergebnisse ihrer in jüngster Zeit durchgeführten Berechnungen sind im untenstehenden Schaubild dargestellt.



Die chemische Verschiebung von Protonen in ungesättigten, heterocyclischen Verbindungen wird nur teilweise durch den Ringstrom hervorgerufen. Abraham und Thomas [48] sowie Hall et al [49] beobachteten bei Pyrrol, Furan und Thiophen

einen beträchtlichen Einfluß durch induzierte atomare Ströme.

Neben dem im Vorhergehenden behandelten Ringstromeffekt bei cyclischen, konjugiert ungesättigten Verbindungen mit (4n + 2) π - Elektronen, muß auch noch der Ringstromeinfluß bei (4n) π - Systemen betrachtet werden.

In der HMO-Theorie wird vorausgesetzt, daß die π - Elektronen vollständig über das σ - Skelett des Moleküls delokalisiert sind und keine Wechselwirkung zwischen σ - und π - Elektronen auftritt, sodaß das π - Elektronensystem unabhängig vom σ - System behandelt werden kann. Die Erfüllung dieser Bedingungen werden in grober Näherung nur bei planar gebauten Molekülen gefunden. Die Molekülorbitale werden durch Linearkombination der Atomorbitale Φ_μ erhalten. Für ein π - Elektronensystem mit n Zentren gilt

$$\Psi_\nu = \sum_{\mu=1}^{n} C_{\nu\mu}\, \Phi_\mu$$

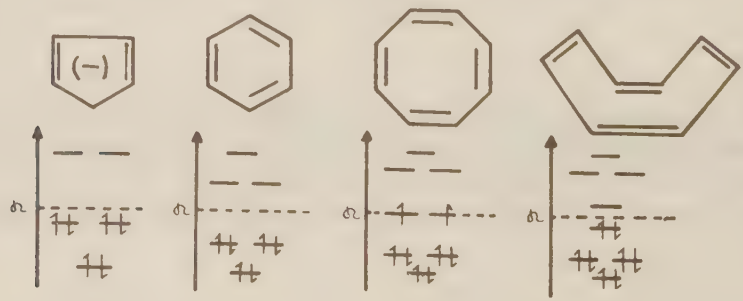
Die exakte Lösung der Funktion Ψ_j für zyklische π - Elektronensysteme liefert diskrete Orbitalenergieeigenwerte E_j.

$$E_j = \alpha + x_j \beta$$

dabei ist x_j durch die Gleichung

$$x_j = 2 \cos \left(\frac{2\pi}{n} \; j \right) \text{ mit } j = 0,1,2,.....,n-1 \text{ bestimmt}$$

Bei Ringen ungerader Zentrenzahl n sind alle Energieeigenwerte E_j außer E_o entartet, bei gerader Zentrenzahl n alle außer E_o und $E_{n/2}$.



Werden die einzelnen Energieniveaus, die den Molekülorbitalen entsprechen, unter Berücksichtigung von Pauli-Prinzip und Hundscher-Regel mit Elektronen besetzt, so resultiert bei den (4n + 2) π - Elektronensystemen immer eine abgeschlossene Schale indem die beiden höchsten bindenden Molekülorbitale jeweils doppelt besetzt werden. Bei den (4n) π - Systemen werden zwei entartete nichtbindende Molekülorbitale jeweils einfach mit Elektronen gleichen Spins besetzt. Dieser Triplettzustand ist energetisch ungünstig. Nach dem Jahn-Teller-Theorem wird durch Störung der Molekülgeometrie durch Nichtplanarität oder alternierende Bindungslängen im planaren System die Entartung der Molekülorbitale aufgehoben. Daraus ergibt sich ein Singulettgrundzustand mit Doppelbesetzung des energetisch günstigeren Molekülorbitals. Das Cyclooctatetraen mit 8 π - Elektronen liegt deshalb in der nicht planaren Wannenform vor.

Bei der quantenmechanischen Behandlung [50] planarer, cyclischer, konjugiert ungesättigter Verbindungen werden alternierende Bindungen durch die beiden Resonanzintegrale β_1 und β_2 berücksichtigt. Unter dem Einfluß eines äußeren Magnetfeldes gilt für die Energieeigenwerte der besetzten Molekülorbitale einer ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindung $C_M H_M$ näherungsweise

$$E_j = -\{\beta_1^2 + \beta_2^2 + 2\beta_1\beta_2 \cos[(4\pi/M)(\gamma + eHS/hc)]\}^{1/2}$$

wobei β_1 - Resonanzintegral bei größerem C-C-Abstand

S - Ringfläche

Da $|\beta_1| < |\beta_2|$ hängen die Werte von j davon ab, ob M die Bedingung M = (4n + 2) oder (4n) erfüllt.

Für M = (4n + 2) folgt $j = 0, \pm 1, \ldots, \pm n$

und für M = (4n) $j = 0, \pm 1, \ldots, \pm n - 1, + n$

Im (4n) π - System beträgt die Energie des höchsten be-

setzten Molekülorbitals

$$E_j = \alpha + (\beta_1 - \beta_2)$$

und die des niedrigsten unbesetzten Orbitals

$$E_j = \alpha - (\beta_1 - \beta_2)$$

Bei gleichen Bindungslängen entarten diese beiden Molekülorbitale unter Bildung eines Triplettzustandes.
Für die magnetische Suszeptibilität, die durch den Ringstrom verursacht wird, gilt unter dem Einfluß eines Magnetfeldes mit der Feldstärke H

$$\chi = 2\left[\frac{\partial^2}{\partial H^2}\sum_{\gamma}^{bes.} \varepsilon_{\gamma}\right]$$

Einsetzen von E_j ergibt

$$\chi = \beta_0 \left(\frac{\pi e S}{h c}\right)^2 f_M(\lambda)$$

Der Einfluß der alternierenden Bindungslängen auf die Resonanzintegrale β_1 und β_2 wird durch den Parameter λ berücksichtigt. Bezogen auf das Resonanzintegral β_0 des Benzols folgt

$$\beta_1 = \lambda^{1/2}\beta_0$$

$$\beta_2 = \lambda^{-1/2}\beta_0$$

sodaß

$$f_M(\lambda) = (32\lambda^{1/2}/M^2)\sum_{\gamma}^{bes.}\left[1 + 2\lambda\cos(4\pi j/M) + \lambda^2\right]^{-\frac{3}{2}} + (1+\lambda^2)\cos(4\pi j/M) + \lambda\cos^2(4\pi j/M)$$

$f_M(\lambda)$ ist eine reduzierte magnetische Suszeptibilität.
Für den vom Magnetfeld induzierten Strom gilt

$$I_{Ges} = c\cdot\chi = \beta_0 \cdot \frac{\pi^2 e^2 S^2}{h^2 \cdot c} f_M(\lambda)$$

Der vom Magnetfeld induzierte Gesamtstrom I_{Ges} setzt sich

additiv aus Beiträgen der einzelnen besetzten Molekülorbitale zusammen. Doppelt besetzte Molekülorbitale leisten einen negativen, einfach besetzte Molekülorbitale einen positiven Beitrag. Da negative Ringströme Diamagnetismus verursachen, werden sie als diamagnetische Ringströme bezeichnet. Positive Ringströme bewirken Paramagnetismus, daher die Bezeichnung paramagnetische Ringströme.

In den Hückelschen (4n + 2)π - Elektronensystemen sind alle bindenden Molekülorbitale doppelt besetzt, sodaß ein diamagnetischer Ringstrom resultiert.
Eine wichtige Annahme der HMO-Theorie ist Bindungslängenausgleich für cyclische Polyene mit (4n + 2)π - Elektronen. In der quantenmechanischen Behandlung des Ringstroms tritt dann nur noch das Resonanzintegral β_0 auf. Das chemische Verhalten größerer Hückelsysteme ähnelt dem offenkettiger Polyene mit alternierenden Einfach- (1,47 Å) und Doppelbindungen (1,33 Å) wird, wie bereits erwähnt, durch die beiden Resonanzintegrale β_1 und β_2 berücksichtigt. Je nach Größe von λ ändert sich der Wert von I_{Ges}, nicht jedoch sein Vorzeichen. Nach Kuhn [32] ist bei Annahme alternierender Einfach- und Doppelbindungen der diamagnetische Ringstrom in Benzol (n = 1) um 24 % und in (18)-Annulen (n = 4) um 85 % kleiner als bei gleichen Bindungslängen. Der Ringstrom in (4n)π - Systemen wird ebenfalls mit zunehmender Bindungsalternanz kleiner [54].

Der wesentliche Unterschied zwischen (4n + 2) - und (4n) π- Systemen besteht darin, daß in (4n)π - Systemen der Energieunterschied zwischen höchstem besetztem und niedrigstem unbesetztem Molekülorbital relativ gering ist, sodaß durch das äußere Magnetfeld Elektronenanregung hervorgerufen wird. Der positive Beitrag der einfach besetzten Molekülorbitale zum Ringstrom ist stets größer als die negativen Beiträge der übrigen doppelt besetzten Orbitale, sodaß ein positiver Gesamtstrom resultiert.

Diamagnetische Ringstromeffekte wurden außer bei den benzoiden Kohlenwasserstoffen unter anderem an (10)- und (14)- Annulenen von Vogel [55,56] gefunden. Untch [57] konnte an (12)- und Schröder [58] an (16)- Annulen einen paramagnetischen Ringstrom nachweisen. Bei paramagnetischem Ringstromeinfluß werden die Resonanzsignale der Protonen, die sich innerhalb des Ringsystems befinden nach tiefem Feld, die der außerhalb angeordneten Protonen nach höherem Feld verschoben.

I.I. Musher [59] erklärt die chemische Verschiebung der aromatischen Protonen ohne das Ringstrommodell. Er berechnet mit Hilfe empirischer Pascalscher Inkremente [60] für aromatische Kohlenwasserstoffe die anisotropen magnetischen Suszeptibilitäten. Da die Pascalschen Inkremente jedoch nicht zwischen σ - und π - Elektronen unterscheiden, kann die chemische Verschiebung der Protonen sowohl auf den Einfluß von σ - als auch π - Elektronen zurückgeführt werden. Besonders bei heterocyclischen Systemen dürften neben den π - Elektronen auch die σ - Elektronen zur chemischen Verschiebung beitragen.

Der Einfluß des Ringstromes auf die chemische Verschiebung aromatischer Protonenresonanzsignale beruht auf der damit verbundenen diamagnetischen Suszeptibilität. Nach Dauben [61] kann die Differenz der diamagnetischen Suszeptibilität

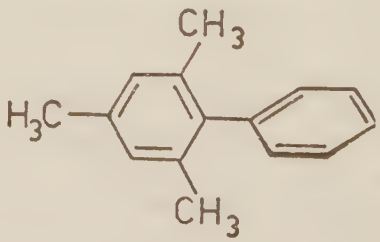
$$\Lambda = \chi_M - \chi_{M'}$$

als Kriterium für aromatischen Charakter dienen. Dabei ist χ_M die experimentell ermittelte molare magnetische Suszeptibilität. $\chi_{M'}$ ist die berechnete molare magnetische Suszeptibilität eines cyclischen Polyens gleicher Struktur, jedoch ohne Ringstromeffekt. Die Berechnung von $\chi_{M'}$ erfolgt mittels experimentell bestimmter Inkremente. Bei Systemen mit (4n + 2) π - Elektronen wird stets $\Lambda > 0$ gefunden, während bei (4n) π - Systemen $\Lambda < 0$ ist.

Da die magnetische Suszeptibilität χ_M NMR - spektroskopisch [62,63,64] bestimmt wird, sind die Aussagen der "Exaltation" der diamagnetischen Suszeptibilität über den aromatischen Charakter gleichwertig mit dem aus der chemischen Verschiebung der Protonensignale ermittelten Ringstrom.

Mesitylgruppe als Ringstromsonde:

Nach Jackmann [10] kann der Ringstrom als qualitatives und quantitatives Aromatizitätskriterium betrachtet werden. Wie bereits erläutert wurde, unterliegt die chemische Verschiebung der Protonen mehreren Einflüßen. Die für aromatische Protonen eigentümliche Niederfeldverschiebung darf deshalb nicht ausschließlich auf den induzierten Ringstrom zurückgeführt werden. Bei kleinen π - Elektronensystemen überwiegt der Ringstromeinfluß, während bei ungesättigten annelierten Kohlenwasserstoffen und Heterocyclen unter anderem Nachbargruppeneffekte und lokale atomare Ströme zu berücksichtigen sind. Untersuchungen von Abraham und Thomas [65] ergaben, daß sogar in Benzol der Beitrag atomarer Ströme zur chemischen Verschiebung - 0,43 ppm beträgt. Anisotropiebetrachtungen von Pople [66] ergaben 30 %.
Für die Untersuchung des Ringstromes bietet sich die Mesitylgruppe an. Sie kann durch radikalische oder nucleophile Substitution in ein aromatisches System eingeführt werden. Infolge der voluminösen o,o'-CH_3-Gruppen ordnet sich die Mesitylgruppe mehr oder weniger senkrecht zum substituierten Ringsystem an. Die Protonen der o,o'-CH_3-Gruppen befinden sich dann oberhalb und unterhalb der Ringebene in dem vom Ringstrom induzierten Magnetfeld. Die p-CH_3- Protonen werden infolge ihrer großen räumlichen Entfernung nicht beeinflußt, sodaß sie als interner Standard dienen.



Die chemische Verschiebung der o,o'-CH_3-Protonensignale

erfolgt immer entgegengesetzt zu den in der Molekülebene angeordneten Protonen. Bei diamagnetischem Ringstromeinfluß erfolgt die Resonanz der o,o'-CH_3-Protonen bei höherem Feld, bei paramagnetischem Einfluß dagegen bei tieferem Feld gegenüber den p-CH_3-Protonen.
Beiträge lokaler atomarer Ströme zur chemischen Verschiebung der o,o'-CH_3-Protonen sind unbedeutend, da die Feldstärke dieser lokalen Magnetfelder mit $\frac{1}{R^3}$ abnimmt. Alle übrigen Effekte, die bei den aromatischen Protonen zu berücksichtigen waren, beeinflußen die Resonanz der Methylprotonen nicht.
Die Mesitylgruppe ist geeignet in (4n + 2) π - Systemen diamagnetische und in (4n) π - Systemen "paramagnetische" Ringströme nachzuweisen. Sie ermöglicht dadurch auch Aussagen über den aromatischen Charakter von Heterocyclen und ungesättigten anellierten Kohlenwasserstoffen.
Die Größe der Aufspaltung der Methylprotonensignale kann unter Umständen als quantitatives Maß für die Aromatizität geeignet sein.
Dem Schaubild über den Ringstromeinfluß auf die chemische Verschiebung δ nach Haigh und Mallion wird entnommen, daß δ von der Lage des Protons zum Ringsystem abhängig ist. Die Mesitylgruppe kann eine Torsionsbewegung um die Einfachbindung zwischen den Ringsystemen ausführen, damit würde sich der Abstand der o,o'-Methylprotonen zur Ringebene und damit auch die chemische Verschiebung ihrer Resonanzsignale ändern. Um eindeutige Aussagen über den Ringstrom zu erhalten, sollte die Mesitylgruppe senkrecht angeordnet sein. Die Torsionsbewegung kann häufig durch Temperaturerniedrigung verringert werden.

III. Protonenresonanzuntersuchungen:

1. Mesitylenderivate

Die Aufspaltung der Mesitylenmethylprotonensignale in Phenylmesitylen um 0,3 ppm und in Bimesitylen um 0,46 ppm [11] gaben Anlaß, den Einfluß von Substituenten auf die Resonanz der Mesitylenprotonen näher zu untersuchen. Hierzu wurden Protonenresonanzmessungen an monosubstituierten Mesitylenderivaten durchgeführt, in denen die Substituenten einen unterschiedlichen Einfluß auf die Resonanz der Mesitylenprotonen ausüben. Von einigen monosubstituierten Mesitylenen sind die ^1H - NMR - Spektren in der Literatur [67 - 73] beschrieben und der Versuch unternommen den Einfluß des Substituenten auf die chemische Verschiebung der Resonanzsignale der Mesitylenprotonen zu erklären.
Unter dem Substituenteneinfluß eines beliebigen Substituenten X versteht man die Differenz zwischen der chemischen Verschiebung des Protonensignals in der nicht substituierten Verbindung und der substituierten Verbindung [69].
Der Beitrag des Substituenten zur chemischen Verschiebung setzt sich aus mehreren Faktoren zusammen.

$$\delta = \delta_E + \delta_J + \delta_R + \delta_M + \delta_{Solv.}$$

δ_E ist der Beitrag, der durch das elektrische Feld des Substituenten hervorgerufen wird. Er ist in monosubstituierten Benzolderivaten proportional der Elektronegativität E des Substituenten. Die Beiträge δ_J und δ_R beruhen auf induktiven und mesomeren Wechselwirkungen des Substituenten mit dem Ringsystem. Durch den induktiven und mesomeren Effekt wird die Ladungsdichte in den verschiedenen Ringpositionen verändert. Ein Anisotropieeffekt δ_M wirkt sich besonders auf die Resonanz der ortho - Protonen aus. In meta - und para - Position ist

der Beitrag σ_M gering. Ein Lösungsmitteleinfluß $\sigma_{Solv.}$ tritt vorwiegend bei polaren Substituenten und Lösungsmitteln auf. Nach Diehl [74] sind die Substituenteneinflüße in m - und p - disubstituierten Benzolen additiv. In o - disubstituierten Benzolen und substituierten Mesitylenen treten Abweichungen von der Additivität auf. Durch den ortho - Effekt kann der Beitrag des Substituenten zur chemischen Verschiebung nur näherungsweise beschrieben werden, da sich induktiver, mesomerer, elektrischer und der magnetische Anisotropieeffekt durch die Wechselwirkung der o,o' - CH_3 - Gruppen mit dem Substituenten X ändern und außerdem die verschiedenen Ringpositionen durch diese Effekte unterschiedlich beeinflußt werden. Der Beitrag des ortho - Effektes zur chemischen Verschiebung der Protonensignale beruht im wesentlichen auf

1. Elektrischen Effekten durch gegenseitige Induktion von elektrischen Dipolmomenten in den Substituenten. Dabei wird zwischen lokalisierten Effekten und Resonanzeffekten unterschieden.
2. Sterischen Effekten, durch die eine induktive und mesomere Wechselwirkung des Substituenten mit dem Ringsystem behindert wird. Daneben kann die Solvatation erschwert sein, sodaß sich der Lösungsmitteleinfluß ändert.
3. Intramolekularen, sekundären Bindungskräften [75,76] zwischen den o,o' - CH_3 - Gruppen und dem Substituenten X. Der Einfluß dieser Kräfte ist von der Art des Substituenten abhängig.

Bei den verschiedenen Substituenten werden die einzelnen Effekte zusammenspielen und in wechselndem Maße die beobachtete chemische Verschiebung beeinflußen.

Tab.: 1.1. Chemische Verschiebung der Mesitylenprotonen von Mesitylenderivaten in $CDCl_3$ - Lösung bei 40°C. (τ - Werte in ppm)

X	$\tau_{o,o'-CH_3}$	τ_{m-H}	τ_{p-CH_3}
- CO-Mes [b]	7,92	3,23	7,73
- $CO-CH_3$	7,88	3,30	7,72
- CO-CHO [a]	7,85	3,17	7,69
- N(OH)-NO [c]	7,81	3,03	7,66
- CO-CO-Mes [b]	7,85	3,17	7,72
- NH_2	7,96	3,42	7,85
- O^- [e]	7,91	3,26	7,85
- NO_2	7,76	3,23	7,74
- OH	7,86	3,38	7,86
- OCH_3	7,80	3,36	7,80
- H	7,80	3,39	7,80
- F	7,79	3,20	7,79
- $COO^{(-)}$ [e]	7,77	3,21	7,80
- $COOCH_3$	7,77	3,32	7,80
- COCl [b]	7,68	3,19	7,75
- NO	7,58	3,04	7,67
- Cl	7,73	3,32	7,84
- NHOH [c]	7,66	3,14	7,77
- $NH_3^{(+)}$ [d]	7,56	2,95	7,68
- COOH	7,56	3,11	7,70
- Br	7,70	3,33	7,85
- CN	7,58	3,22	7,73
- J	7,66	3,34	7,86
- CHO	7,46	3,13	7,73
- SO_2Cl [c]	7,30	2,95	7,66

a) G. Häfelinger, R.G. Weißenhorn, F. Hack und G. Westermayer, Angew. Chemie 1972, 769

b) F. Hack, Diplomarbeit 1971

c) G. Westermayer, unveröffentlichte Ergebnisse

d) gemessen in CF_3COOH mit TMS als internem Standard

e) gemessen in NaOD - Lösung mit TMS als internem Standard

Um Lösungsmitteleinflüße weitgehend auszuschließen, wurden die ^1H - NMR - Spektren soweit es möglich war, in verdünnter $CDCl_3$ - Lösung aufgenommen.
Der Einfluß der Substituenten auf die chemische Verschiebung der Mesitylenprotonensignale ist in Tabelle 1.2. zusammengefaßt.

Tab.: 1.2. Aufspaltung $\Delta\tau$ der Mesitylenprotonensignale durch den Einfluß der verschiedenen Substituenten ($\Delta\tau$ in ppm)

-X	$\Delta\tau$ (o,o'-CH_3-p-CH_3)	$\Delta\tau$ (o-CH_3-Mes-CH_3)	$\Delta\tau$ (p-CH_3-Mes-CH_3)	$\Delta\tau$ (m-H-Mes-H)
-CO-Mes	0,19	0,12	- 0,07	-0,16
-CO-CH_3	0,158	0,08	- 0,08	-0,09
-CO-CHO	0,157	0,05	- 0,11	-0,22
-N(OH)-NO	0,147	0,01	- 0,14	-0,36
-CO-CO-Mes	0,13	0,05	- 0,08	-0,22
-NH_2	0,100	0,16	0,05	0,03
-O$^{(-)}$	0,060	0,11	0,05	-0,13
-NO_2	0,025	-0,04	- 0,06	-0,16
-OH	0	0,06	0,06	-0,01
-OCH_3	0	0	0	-0,03
-H	0	0	0	0
-F	0	-0,01	- 0,01	-0,19
-$COO^{(-)}$	-0,033	-0,03	0	-0,18
-$COOCH_3$	-0,036	-0,03	0	-0,07
-COCl	-0,07	-0,12	- 0,05	-0,20
-NO	-0,088	-0,22	- 0,13	-0,35
-Cl	-0,110	-0,07	0,04	-0,07
-NHOH	-0,112	-0,14	- 0,03	-0,25
-$NH_3^{(+)}$	-0,122	-0,24	- 0,22	-0,44
-COOH	-0,145	-0,24	- 0,1	-0,28
-Br	-0,150	-0,10	0,05	-0,06
-CN	-0,156	-0,22	- 0,07	-0,17
-J	-0,203	-0,14	0,06	-0,05
-CHO	-0,260	-0,34	- 0,07	-0,26
-SO_2Cl	-0,260	-0,34	- 0,07	-0,26

In den beiden Tabellen sind die Substituenten nach abnehmender Aufspaltung zwischen o,o' - und p - Methylgruppensignalen angeordnet.
Wie die Protonenresonanzuntersuchungen an den verschiedenen Mesitylenderivaten ergeben, wirkt sich auf die einzelnen Mesitylenprotonen ein sehr unterschiedlicher Substituenteneinfluß aus.

p - CH_3 - Protonen:

Die Resonanzsignale der p - CH_3 - Protonen erscheinen im NMR - Spektrum bei τ = 7,66 - 7,86 ppm. Sie sind beim Amin (3), Phenol (7) und den Derivaten mit den Halogensubstituenten -Cl, -Br, -J gegenüber Mesitylen um bis zu $\Delta\tau$ = 0,06 ppm höherem Feld verschoben, während bei den übrigen Derivaten eine Niederfeldverschiebung bis maximal - 0,22 ppm auftritt. Die geringe Streubreite von $\Delta\tau$ = 0,20 ppm zeigt, daß in p - Stellung der induktive, der diamagnetische Anisotropie - und der elektrische Feldeffekt des Substituenten vernachlässigt werden können [69,77]. Nach Wu und Dailey [78] wirken sich in o - und p - Stellung besonders Änderungen in der π - Elektronendichte auf die chemische Verschiebung aus.

o,o' - CH_3 - Protonen:

Die o,o' - CH_3 - Protonensignale sind bei einigen Mesitylketonen sowie beim Amin (3) und Phenol (7) bis maximal 0,16 ppm nach höherem Feld verschoben, während bei allen übrigen Derivaten Niederfeldverschiebungen bis $\Delta\tau$ = - 0,50 ppm beobachtet werden. Der große Resonanzbereich der o,o' - CH_3 - Protonen von τ = 7,30 - 7,96 ppm muß auf die verschiedenartigen Beiträge des Substituenten zurückgeführt werden.

m - Protonen:

Die Resonanz der m - Protonen erfolgt bei τ = 2,95 - 3,42 ppm. Die m - Protonensignale sind außer beim Amin (3) um bis zu $\Delta\tau$ = - 0,44 ppm nach tieferem Feld verschoben. Der Einfluß des Substituenten auf die chemische Verschiebung der m - Protonensignale ist sehr unterschiedlich und erfolgt nicht immer in gleicher Richtung wie bei den o,o' - CH_3 - Protonen.
Für die o,o' - CH_3 - Protonen, deren Resonanz bei τ = 7,30 - 7,96 stattfindet, wird die größte und bei den p - CH_3 - Protonen mit τ = 7,66 - 7,86 ppm die kleinste Streuung der Resonanzsignale gefunden. Außerdem tritt bei fast allen Mesitylenderivaten, außer einigen Ketoverbindungen, in o - Stellung ein größerer Einfluß des Substituenten auf als in p - Stellung. In m - Stellung wird eine große Abhängigkeit von der Art des Substituenten beobachtet.
Die Protonenresonanzuntersuchungen ergaben bei der Mehrzahl der Mesitylenderivate eine Aufspaltung der Methylprotonensignale zwischen 0,19 ppm beim Dimesitylmonoketon und - 0,36 ppm beim Mesitylsulfurylchlorid. Dabei ändert sich der Wert $\Delta\tau$ parallel mit der Hoch- oder Niederfeldverschiebung des o,o' - CH_3 - Protonensignals.
In der bisherigen Diskussion der Meßergebnisse blieb die die Art des Substituenteneinflußes unberücksichtigt.
Im folgenden wird versucht, die verschiedenen Einflüße der Substituenten X zu ermitteln, die in den monosubstituierten Mesitylenderivaten eine Aufspaltung der Methylprotonensignale bewirken.
Besteht zwischen der Aufspaltung $\Delta\tau$ der Mesitylenmethylprotonensignale und der Differenz der ortho - und para - Protonensignale der entsprechend substituierten Benzolderivate ein Zusammenhang, so wirkt sich auf die Resonanz der Methylprotonen in den Mesitylenderivaten derselbe Substituenteneinfluß aus, wie auf die Resonanzsignale der o - und p - Protonen in den entsprechenden Benzolderivaten.

Tab.: 1.3. Aufspaltung der o - p - Protonensignale in Benzolderivaten (τ -Werte in ppm)

Substituent	Lösungsmittel	$\Delta\tau$(o - H — p - H) (cps)	(ppm)	Literatur
$-CO-CH_3$			0,407	81
$-NH_2$	C_6H_{12}	-9,690	-0,162	79
			-0,094	81
	C_6H_{12}	-7,8	-0,13	82
$-NO_2$		32,269	0,538	79
			0,574	81
	C_6H_{12}	36,9	0,62	82
-OH	C_6H_{12}	-4,972	-0,083	79
			-0,111	81
$-OCH_3$		-2,700	-0,045	79
			-0,045	81
	C_6H_{12}	-4,0	-0,070	82
-F	C_6H_{12}	-4,305	-0,072	80
	C_6H_{12}	-5,5	-0,090	82
$-COOCH_3$			0,504	81
-COCl	C_6H_{12}		0,479	81
-NO		12,170	0,203	79
-Cl	C_6H_{12}	7,406	0,123	80
			0,114	81
	C_6H_{12}		0,114	82
-Br	C_6H_{12}	13,664	0,228	80
			0,222	81
	C_6H_{12}	15,2	0,253	82
-CN			0,079	81
-J	C_6H_{12}	23,507	0,392	80
			0,390	81
	C_6H_{12}	26,0	0,43	82
-CHO			0,267	81
	C_6H_{12}	18,3	0,31	82
$-SO_2Cl$			0,319	81

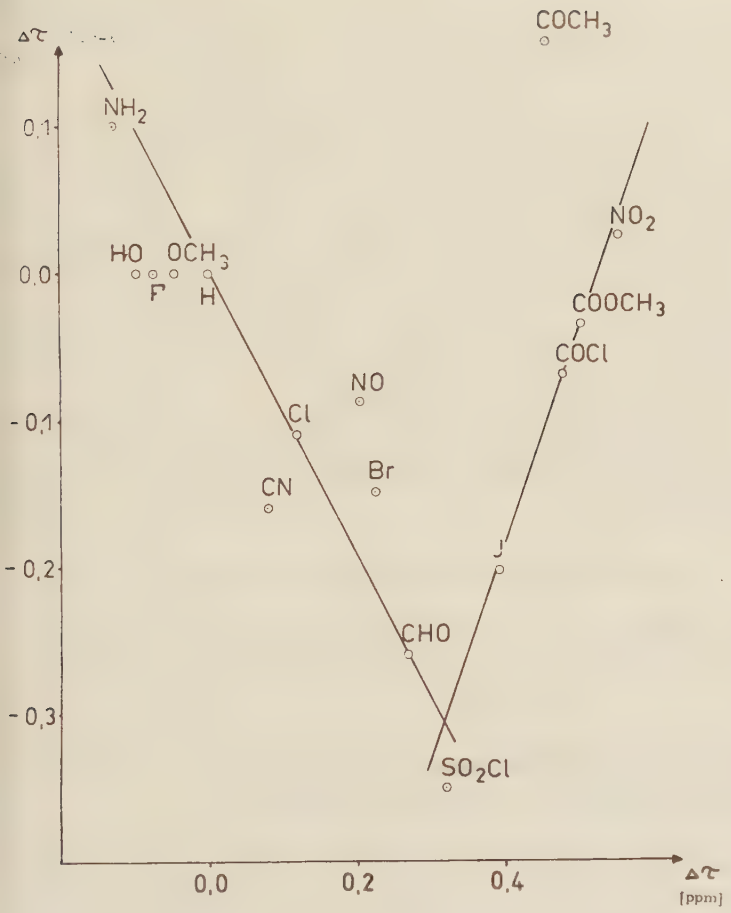


Abb.: 1.1. Abhängigkeit der Aufspaltung $\Delta\tau$ in Mesitylenderivaten von der Differenz der ortho - para - Protonenresonanzsignale der entsprechend substituierten Benzolderivate

Zwischen $\Delta\tau$ - Mes X und $\Delta\tau$ - Ph X besteht ein eigenartiger linearer Zusammenhang. Im Bereich $\Delta\tau$ - Ph X $\leq$ 0,3 ppm wird $\Delta\tau$ - Mes X mit abnehmendem $\Delta\tau$ - Ph X größer und im Bereich $\Delta\tau \geq$ Ph X $\geq$ 0,3 ppm mit zunehmendem $\Delta\tau$ - Ph X. In diesem Bereich liegen elektronenanziehende und große Substituenten wie die NO_2 - oder $COOCH_3$ - Gruppe. Bei diesen Substituenten muß infolge der o,o' - Methylgruppen ein verminderter Mesomerieeffekt angenommen werden. Daneben können kurzreichweitige Einflüsse wirksam werden [69], die bei den Benzolderivaten fehlen. Substituenten, bei denen kein ortho - Effekt auftritt, beeinflußen in den Mesitylen - und Benzolderivaten die chemische Verschiebung der Protonenresonanzsignale gleich.
Der elektrische Beitrag eines Substituenten X zur chemischen Verschiebung steht mit der Elektronegativität E in Zusammenhang.

Tab.: 1.4. Elektronegativität E der Substituenten [83]

X	$-NH_2$	$-NO_2$	-OH	$-OCH_3$	-H	-F	$-COO^-$
E	3,40	3,45	3,89	3,7	2,17	3,94	2,92

X	-Cl	$-NH_3$	-COOH	-Br	-CN	-J
E	3,0	3,8	2,84	2,68	3,17	2,36

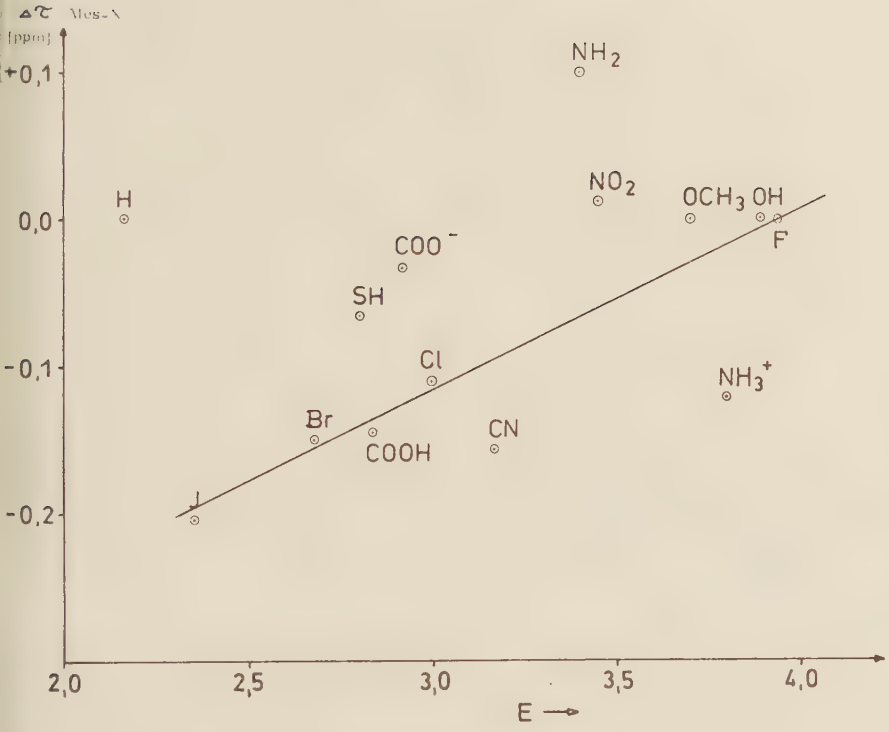


Abb.: 1.2. Abhängigkeit der Aufspaltung $\Delta\tau$ in Mes X von der Elektronegativität E des Substituenten X.

Die Aufspaltung $\Delta\tau$ der Mesitylenmethylprotonensignale wird dem Betrag nach mit zunehmender Elektronegativität des Substituenten kleiner. Die Halogene liegen auf einer Geraden mit positiver Steigung, dabei bewirkt der elektronegativste Substituent Fluor die geringste Aufspaltung. Die große Streuung der $\Delta\tau$ - Werte der anderen Mesitylenderivate zeigt, daß bei diesen Substituenten noch andere Effekte von Bedeutung sind.
Dasselbe Verhalten wie bei den Mesitylenhalogenderivaten wurde von Spiesecke und Schneider [84] für die β-Methylprotonen von Äthylhalogeniden gefunden.

Tab.: 1.5. Chemische Verschiebung der Methyl - und Methylenprotonen in Äthylhalogeniden und Methylhalogeniden relativ zu Methan [84]. (τ -Werte in ppm)

X	CH_3-CH_2-X		CH_3-X
	τ_{CH_2}	τ_{CH_3}	τ_{CH_3}
F	- 4,22	- 1,14	- 3,99
Cl	- 3,22	- 1,29	- 2,70
Br	- 3,12	- 1,46	- 2,32
J	- 2,97	- 1,66	- 1,85

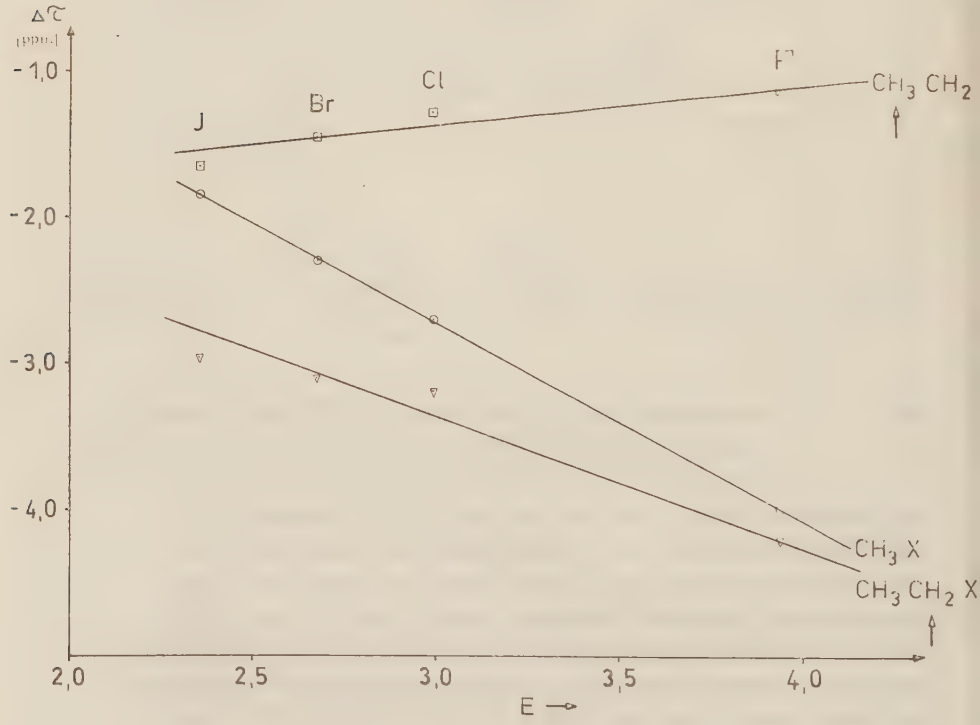


Abb.: 1.3. Chemische Verschiebung τ der CH_3 - und CH_2 - Protonen in Methyl - und Äthylhalogeniden relativ zu Methan in Abhängigkeit von der Elektronegativität E des Substituenten X.

Die Methylprotonensignale werden in der Reihe J - Br - Cl - F linear mit zunehmender Elektronegativität nach tiefem Feld verschoben, während die Resonanzsignale der Methylprotonen nach höherem Feld verschoben werden. Die elektronenanziehende Wirkung der polaren Substituenten X bewirkt eine Entschirmung der α - Protonen. Nach Spiesecke und Schneider führt der Anisotropieeffekt der Halogenatome zu einer Abschirmung der β - Protonen und damit zu der beobachteten Hochfeldverschiebung der Methylprotonenresonanzsignale.
Nach Schaefer [85] werden Protonen in ortho - Stellung in gleicher Weise durch den Van der Waals - Effekt beeinflußt. Für den Van der Waals - und Anisotropieeffekt ist die Größe des Substituenten von Bedeutung. Um den Einfluß dieser beiden Effekte auf die Resonanz der Mesitylenmethylprotonen nachzuweisen, wurde die Abhängigkeit der Aufspaltung $\Delta\tau$ vom Van der Waals Radius und dem C - X - Bindungsabstand untersucht.

Tab.: 1.6. Van der Waals Radien, C - X - und H - X - Bindungsabstände [86] (in Angström)

X	Van der Waals Radien	C - X	H - X - Abstände
F	1,418	1,328	0,917
Cl	1,988	1,70 $\pm$ 0,1	1,274
Br	2,284	1,85 $\pm$ 0,1	1,408
J	2,666	2,05 $\pm$ 0,1	1,609

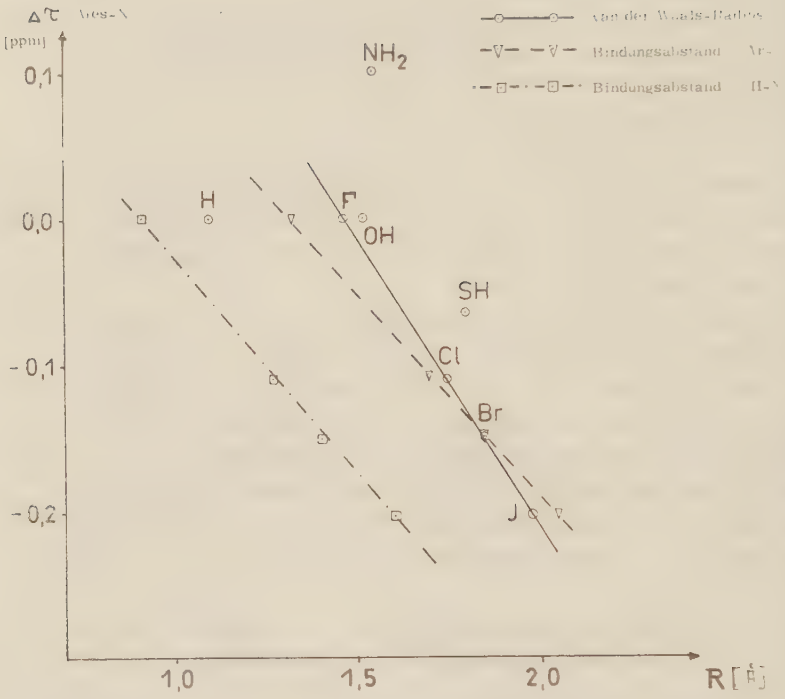


Abb.: 1.4. Abhängigkeit der Aufspaltung $\Delta\tau$ in Mes X von den Van der Waals Radien
C - X - Bindungsabständen in Benzolderivaten
und H - X - Bindungsabständen

Bei den Mesitylhalogeniden bestehen zwischen $\Delta\tau$ und den Van der Waals Radien, den C - X - und H - X - Bindungsabständen lineare Zusammenhänge. Die Aufspaltung $\Delta\tau$ ändert sich dabei analog mit der Größe des Substituenten.

Die gefundenen Beziehungen beweisen, daß die Aufspaltung der Mesitylenmethylprotonensignale ein empfindlicher Nachweis für magnetische Anisotropieeffekte des Substituenten ist.

Die induktive und mesomere Wechselwirkung des Substituenten mit dem Phenylring, die zu einer Änderung der Ladungsdichte

in ortho -, meta - und para - Stellung führt, wird durch die Hammettschen Substituentenkonstanten σ charakterisiert. Die Substituentenkonstante σ_I beschreibt den induktiven Einfluß des Substituenten auf die Bindungselektronen. Diese werden bei elektronenliefernden Substituenten vom Substituent zum Phenylring und bei elektronenanziehenden Substituenten vom Phenylring zum Substituent hin verschoben. Der induktive Effekt nimmt mit zunehmender Entfernung vom Substituenten ab. Er fällt also in der Reihe ortho, meta, para und ist von sterischen Einflüßen unabhängig. σ_R ist ein Maß für die mesomere Wechselwirkung der π - Elektronen von Substituent und Phenylring. Infolge Bindungskonjugation tritt der Resonanzeffekt nur in ortho - und para - Stellung auf. Zusätzliche Substituenten in ortho - Stellung können die planare Anordnung der π - Elektronensysteme von Phenylring und Substituent unterbinden, sodaß keine mesomere Wechselwirkung möglich ist. Der induktive und mesomere Einfluß in para - Stellung wird durch σ_p beschrieben. In den monosubstituierten Mesitylenderivaten wirken sich durch den ortho - Effekt nicht nur mesomere und induktive Effekte in ortho - Stellung aus. Nach Taft [87] wird der ortho - Effekt durch die Substituentenkonstante σ^*_o beschrieben.
Dabei gilt

$$\sigma^*_o = \frac{1}{2{,}48} \left[\log \left(\frac{k}{k_o} \right)_B - \log \left(\frac{k}{k_o} \right)_A \right]$$

wobei $\log \left(\frac{k}{k_o} \right)_B$ das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten bei basenkatalysierter Hydrolyse von ortho substituierten Benzoesäureestern und

$\log \left(\frac{k}{k_o} \right)_A$ bei säurekatalysierter Hydrolyse darstellt.

Die säurekatalysierte Esterhydrolyse ist nur von sterischen Effekten abhängig. Somit wird durch

$$\log\left(\frac{k_X}{k_H}\right)_A \equiv E_S$$

der sterische Einfluß erfaßt.
Die Basenkatalysierte Hydrolyse wird durch elektrische und sterische Effekte beeinflußt. Wird in beiden Fällen der sterische Effekt als gleich angenommen, so beschreibt σ_o^* im wesentlichen den Einfluß elektrischer Effekte.
Positive E_S - Werte bedeuten eine kleinere sterischen Wechselwirkung zwischen dem Substituent X und der ortho - ständigen als im ortho - Methyl substituierten Benzoesäureester und negative E_S - Werte eine größere sterische Hinderung.

Tab.: 1.7. Substituentenkonstanten

	E_S [88]	σ_o [89]	σ_R [90]	σ_p [91]	σ_3 [91]
$-CO-CH_3$				0,50	0,28
$-NH_2$			-0,48	-0,66	0,10
$-O^{(-)}$				-0,52	-0,16
$-NO_2$	-0,75	1,99	(0,18)	0,78	0,63
-OH		1,22	-0,41	-0,37	0,25
$-OCH_3$	0,99	0,12	-0,42	-0,27	0,25
-H			0	0	0
-F	0,49	0,93	-0,34	0,06	0,52
$-COO^{(-)}$		-0,91		0,0	0,05
$-COOCH_3$		(0,14)	0,45	0,45	0,30
-COCl					
-NO					0,37
-Cl	0,18	1,28	-0,20	0,23	0,47
-NHOH		2,15			
$-NH_3^{(+)}$				0,0	0,60
-COOH		0,95		0,45	0,34
-Br	0,00	1,35	-0,18	0,39	0,45
-CN		1,06		0,66	0,56
-J	-0,20	1,34	-0,12	0,18	0,38
-CHO				0,22	0,31
$-SO_2Cl$					0,86

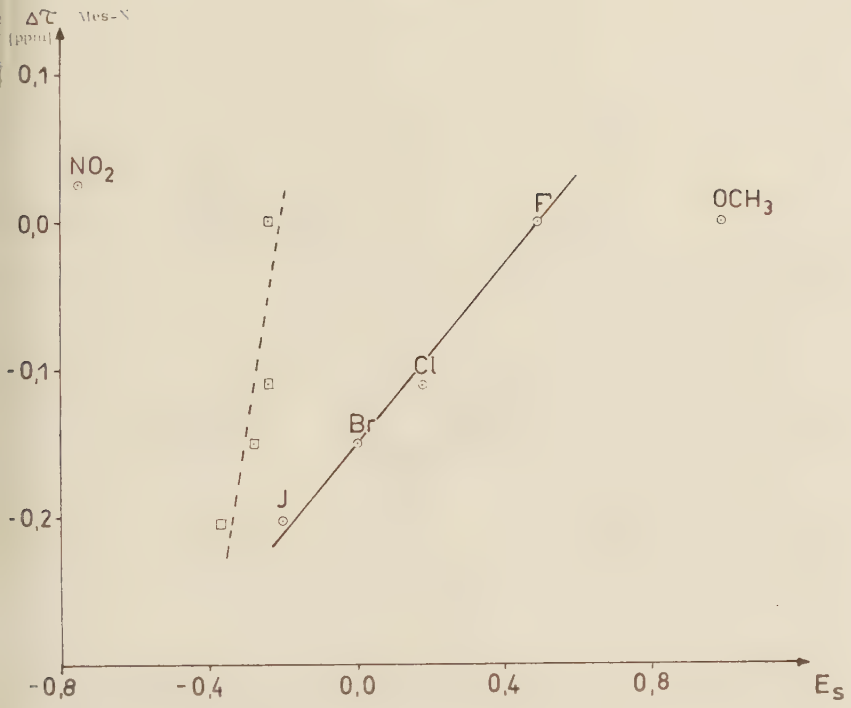


Abb.: 1.5. Abhängigkeit der Aufspaltung $\Delta\tau$ in Mes X von dem sterischen Parameter E_S.

Bei den Mesitylhalogeniden besteht ein linearer Zusammenhang zwischen $\Delta\tau$ und E_S. Die Aufspaltung der Mesitylenmethylprotonensignale wird dabei in der Reihe vom Jodid zum Fluorid mit abnehmender sterischer Wechselwirkung des ortho - ständigen Substituenten kleiner. Große Abweichungen treten bei der Nitro- und Methoxygruppe auf.

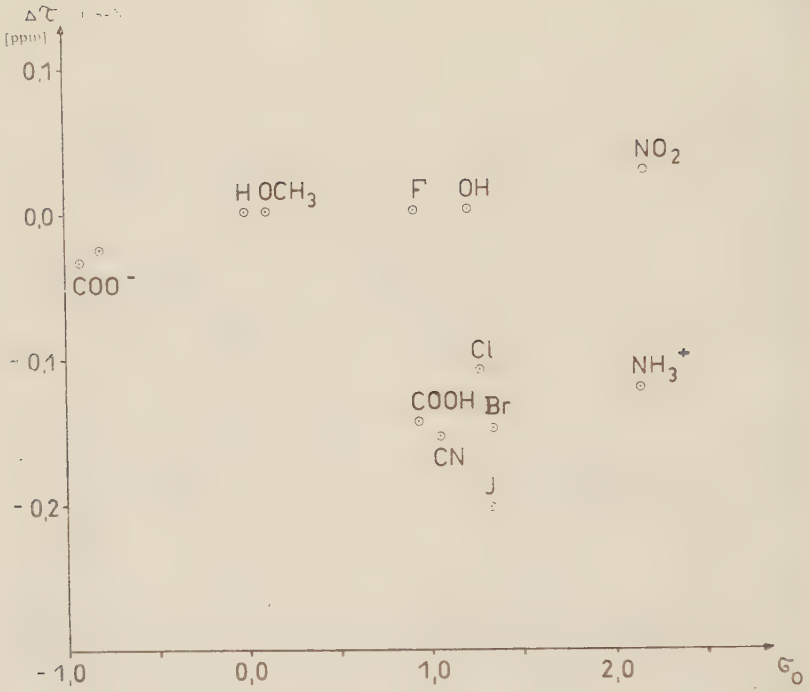


Abb.: 1.6. Abhängigkeit der Aufspaltung $\Delta\tau$ in Mes X von σ_o.

In Abbildung 1.6. ist kein Zusammenhang zwischen $\Delta\tau$ und σ_o zu erkennen. Dies zeigt, daß der ortho - Effekt bei den Mesitylenderivaten komplizierter Art ist.

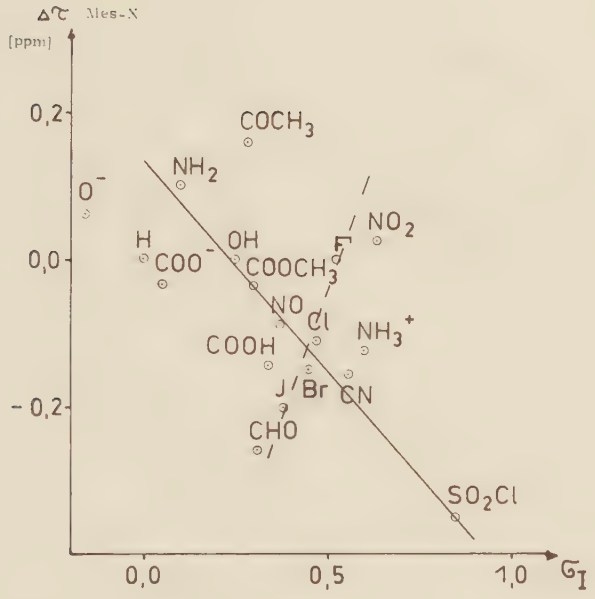


Abb.: 1.7. Abhängigkeit der Aufspaltung $\Delta\tau$ in Mes X von σ_I.

Der Zusammenhang zwischen $\Delta\tau$ und σ_I zeigt, daß zunehmende induktive Elektronenanziehung durch den Substituenten X eine größere negative Aufspaltung $\Delta\tau$ bewirkt. Bei den Halogeniden sowie der Nitro - und Aldehydgruppe tritt der gegenläufige Effekt auf. Bei diesen Derivaten ist der Anisotropieeffekt des Substituenten für die chemische Verschiebung der Mesitylenmethylprotonen von größerer Bedeutung als die Änderung der Ladungsdichte.

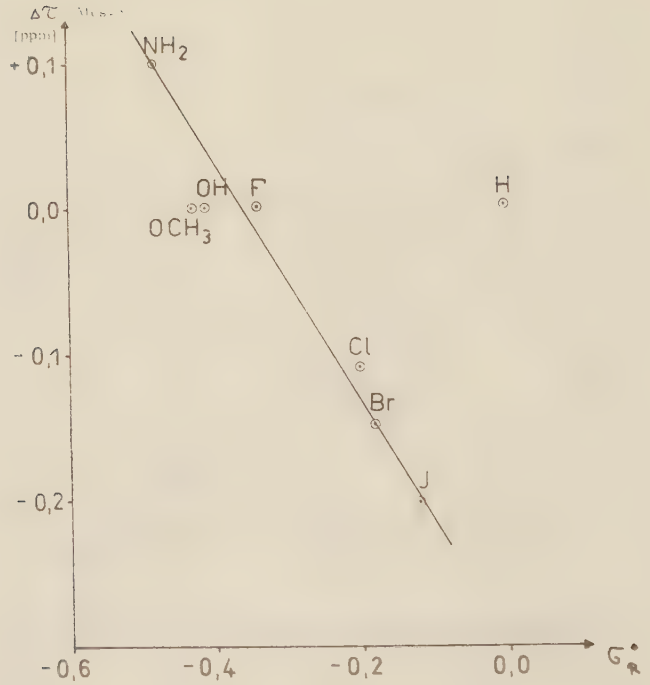


Abb.: 1.8. Abhängigkeit der Aufspaltung $\Delta\tau$ in Mes X von σ_R.

Bei denjenigen Mesitylenderivaten, bei denen die Mesomerie trotz des sterischen Einflußes der o,o' - CH_3 - Gruppen nicht behindert ist, wie bei den Halogeniden, besteht ein guter Zusammenhang zwischen $\Delta\tau$ und σ_R.

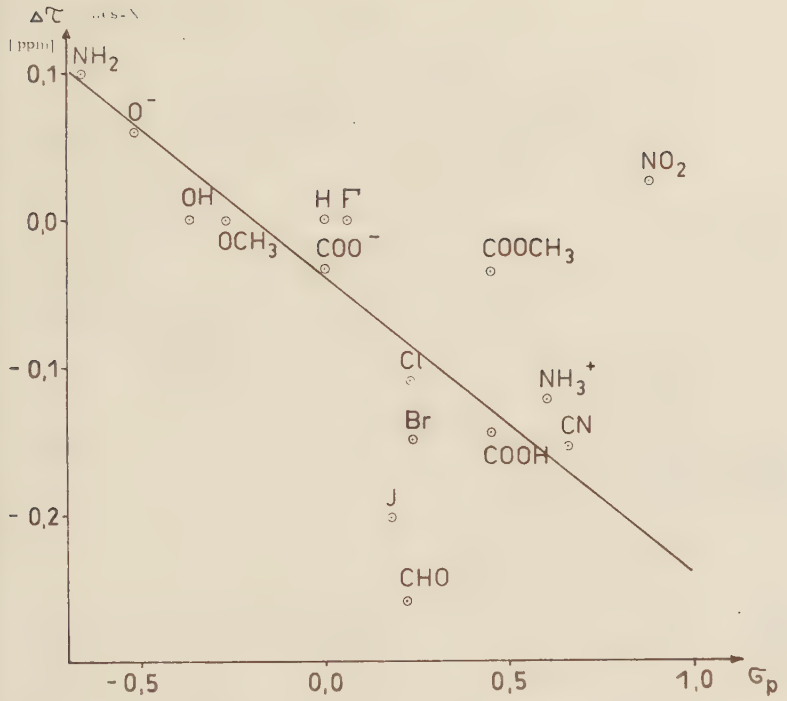


Abb.: 1.9. Abhängigkeit der Aufspaltung $\Delta\tau$ in Mes X von σ_p.

In Abbildung 1.9. besteht nur für diejenigen Mesitylenderivate eine gute Abhängigkeit der Aufspaltung $\Delta\tau$ von σ_p, bei denen der induktive und mesomere Einfluß durch sterische Effekte nicht behindert wird. Die große Abweichung bei der Nitro - und Aldehydgruppe muß auf einen verminderten Mesomerieeffekt zurückgeführt werden. Mit zunehmender elektronenanziehender Wirkung des Substituenten erfolgt eine größere negative Aufspaltung, wobei

$$\Delta\tau = -0{,}224\ \sigma_p + 0{,}045 \qquad (\text{ppm})$$

In Benzolderivaten wird nach Wu und Dailey [78] die chemische Verschiebung der Resonanzsignale der ortho - und para - Protonen durch Änderungen der Ladungsdichte beeinflußt. Um die Aufspaltung der Mesitylenmethylprotonensignale zu erklären, wird im folgenden die Abhängigkeit der Aufspaltung $\Delta\tau$ von der Änderung der Ladungsdichte in ortho - und para - Stellung untersucht. Die Ladungsdichte kann nach verschiedenen quantenmechanischen Näherungsverfahren berechnet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Elektronendichte in Benzolderivaten nach der HMO - Methode mit Hilfe eines Fortran IV - Programmes von Braumann und Streitwieser berechnet.
Nach der Störungsrechnung 1. Ordnung [92] gilt für das Coulombintegral am Heteroatom X

$$\alpha_X = \alpha_C + h_X \beta_{CC}$$

und für das Resonanzintegral

$$\beta_{CX} = k_{CX} \beta_{CC}$$

Die für die Heteroatome verwendeten Parameter sind in Tabelle 1.8. aufgeführt.

Tab.: 1.8. Parameter h_X und k_{CX} für die Heteroatome

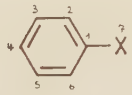
X	h_X	k_{CX}
- F	3,0	0,7
- Cl	2,0	0,4
- Br	1,5	0,3
- J	1,0	0,2
- OH	2,1	1,0
= O	1,2	1,6
- NH_2	1,5	1,0
- N =	0,8	1,1
≡ N	0,8	1,1
- SH	0,5	0,43

Die für die weiteren Untersuchungen erforderlichen berechneten π - Elektronendichten sind in Tabelle 1.9. zusammengefaßt.

Für die Ladungsdichteänderung $\Delta\varrho$ gilt

$$\Delta\varrho_i = 1{,}000 - \varrho_i$$

Tab.: 1.9. π - Elektronendichten in Benzolderivaten



Substituent	ϱ-C_2,C_6	$\Delta\varrho$-C_2,C_6	ϱ-C_3,C_5	ϱ-C_4	$\Delta\varrho$-C_4
- NH_2	1,072	-0,072	0,997	1,055	-0,055
- OH	1,059	-0,059	0,997	1,043	-0,043
- SH	1,026	-0,026	0,999	1,023	-0,023
- F	1,023	-0,023	0,999	1,016	-0,016
- Cl	1,010	-0,010	0,999	1,007	-0,007
- Br	1,007	-0,007	0,999	1,005	-0,005
- J	1,004	-0,004	0,999	1,003	-0,003
- COOH	0,973	0,027	1,001	0,978	0,022
- COCl	0,959	0,041	1,001	0,967	0,033
- CHO	0,957	0,043	1,002	0,965	0,035
- CN	0,951	0,049	1,001	0,958	0,042
- NO	0,953	0,047	1,001	0,957	0,043
- NO_2	0,959	0,041	1,002	0,966	0,034

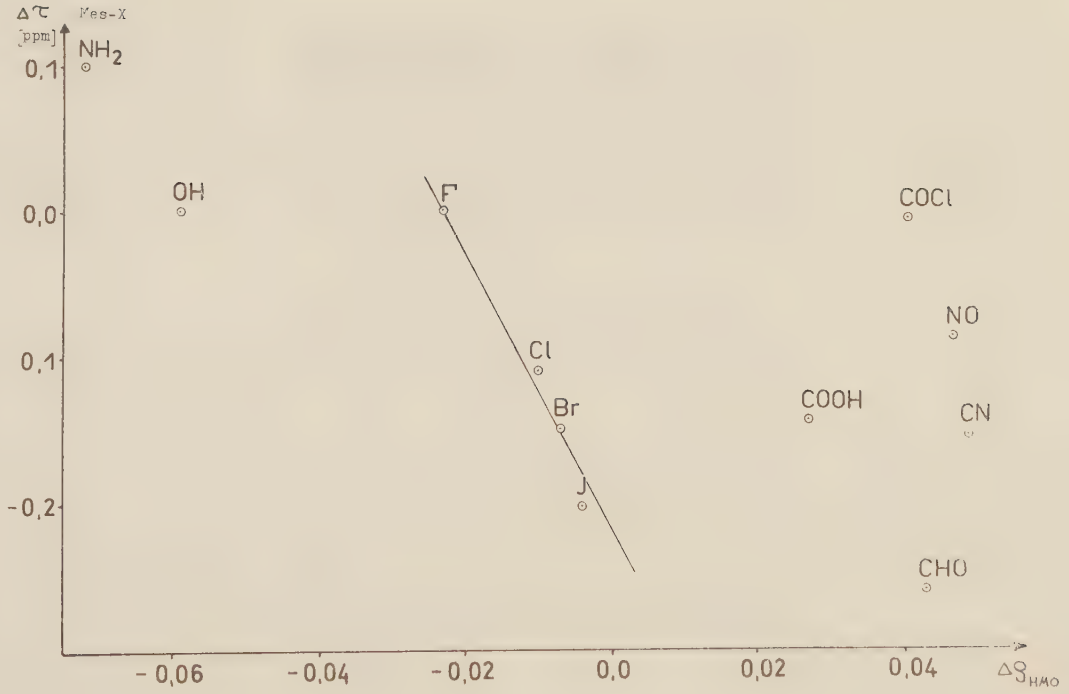


Abb. : 1. 10. Abhängigkeit der Aufspaltung $\Delta\tau$ in Mes X von $\Delta\varrho_o^{HMO}$ (π)

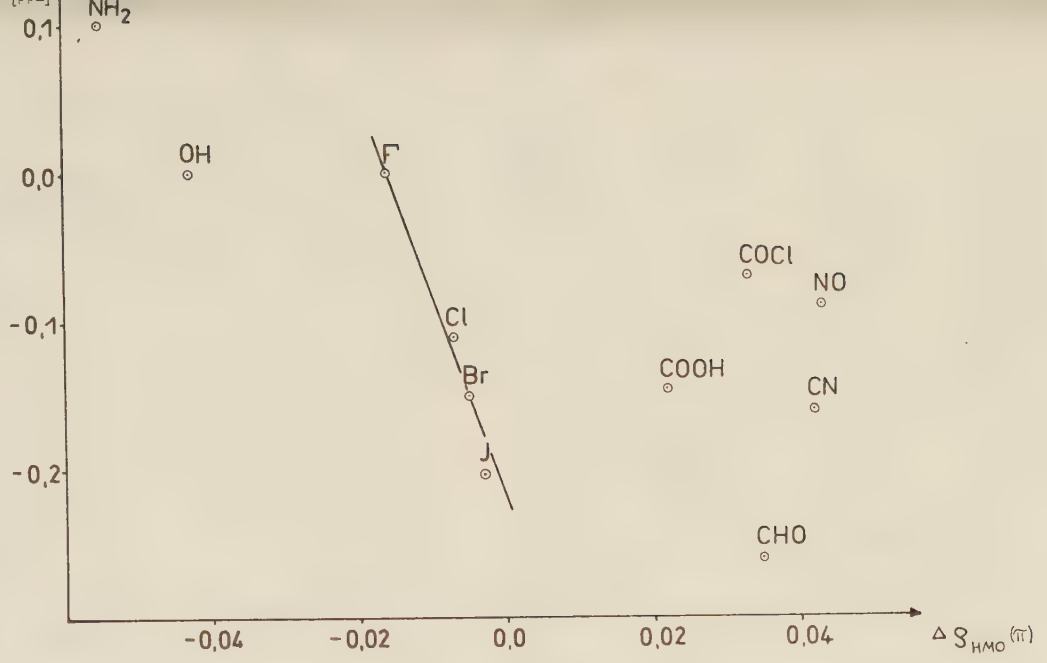


Abb.: 1.11. Abhängigkeit der Aufspaltung $\Delta\tau$ in Mes X von $\Delta S_P^{HMO}(\pi)$

Nach Abbildung 1.10. und 1.11. besteht nur bei den Mesitylhalogeniden eine Beziehung zwischen $\Delta\tau$ und der Ladungsdichteänderung $\Delta\varrho$. Die Aufspaltung der Mesitylenmethylprotonensignale wird dabei mit abnehmender π - Elektronendichte zunehmend negativer.
Der große Streubereich der $\Delta\tau$ - Werte der übrigen Mesitylenderivate zeigt, daß sich Änderungen der Ladungsdichte sehr unterschiedlich auf die Resonanz der Methylprotonen auswirken.
In Mesitylenderivaten mit stark polaren Gruppen ist damit zu rechnen, daß durch das elektrische Feld des Substituentendipols die π - Elektronen im Phenylring und die Bindungselektronen der C - H - Bindungen in den CH_3 - Gruppen verschoben werden. Aus der veränderten Ladungsdichte resultiert eine verstärkte Abschirmung oder Entschirmung der Methylprotonen und damit eine Beeinflußung der chemischen Verschiebung der Mesitylenmethylprotonenresonanzsignale.

Tab.: 1.10. Dipolmomente μ von Benzolderivaten [93]

Substituent X	μ (Debeye)
- NH_2	- 1,53
- NO_2	4,27
- OH	- 1,45
- OCH_3	1,38
- H	0
- F	1,58
- Cl	1,70
- Br	1,70
- CN	3,93
- J	1,70
- CHO	2,72

Tab.: 1.11. Dipolmomente μ der Halogenwasserstoffverbindungen H - X.[93]

Halogen X	μ (Debeye)
- F	1,91
- Cl	1,03
- Br	0,78
- J	0,38

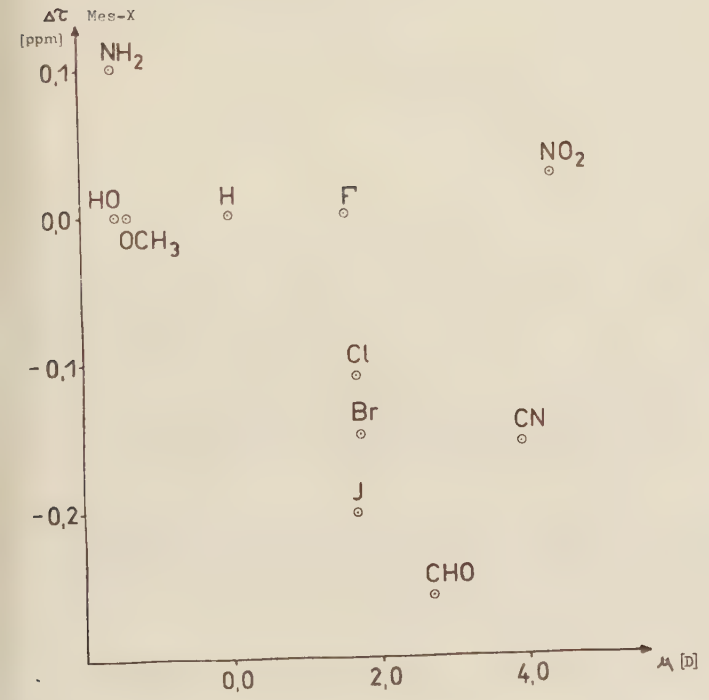


Abb.: 1.12. Abhängigkeit der Aufspaltung $\Delta\tau$ in Mes X vom Dipolmoment μ des Substituenten in Benzolderivaten

Die beobachtete Streuung der $\Delta\tau$ - Werte bedeutet, daß der Substituentendipol in den Mesitylenderivaten keinen Einfluß auf die Resonanz der Mesitylenmethylprotonen ausübt.

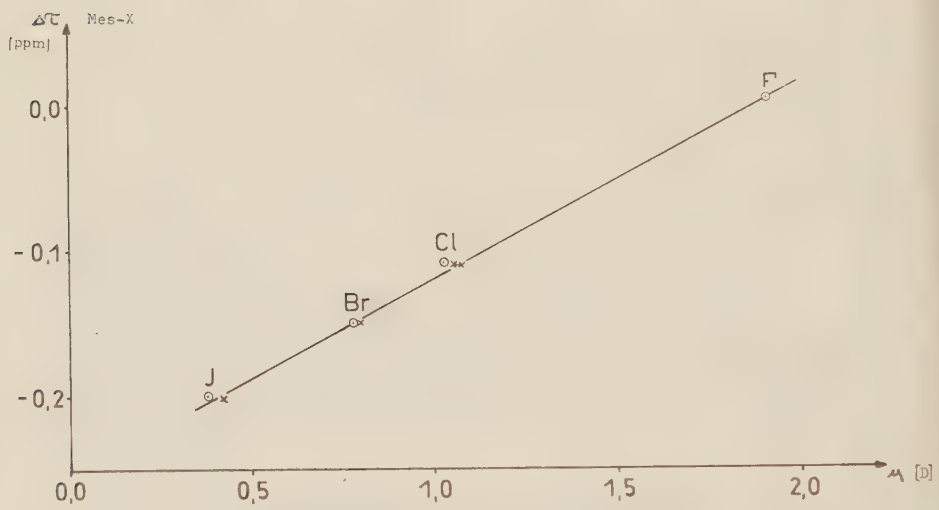


Abb.: 1.13. Abhängigkeit der Aufspaltung $\Delta\tau$ in Mes X vom Dipolmoment μ des Halogensubstituenten in den Halogenwasserstoffen.

Bei den Mesitylhalogeniden besteht zwischen der Aufspaltung $\Delta\tau$ und dem Dipolmoment μ in den Halogenwasserstoffen die Beziehung

$$\Delta\tau = 0{,}135\ \mu_{X-H} - 0{,}255 \qquad (\text{ ppm })$$

Da in Abbildung 1.13. die gleichen Verhältnisse wie in Abbildung 1.2. vorliegen, gilt dies als weiterer Beweis für den großen Einfluß des Anisotropieeffektes auf $\Delta\tau$.

Die Resonanz der ortho - Protonen unterliegt verschiedenartigen Einflüßen des Substituenten. Die Verschiebung der Bindungselektronen durch elektronenanziehende oder elektronenliefernde Substituenten ist die Ursache größerer paramagnetischer Beiträge zur chemischen Verschiebung [94]. Da der paramagnetische Beitrag mit der Anregungsenergie ΔE der Elektronen in Beziehung steht und diese nicht bekannt ist, wurde von Hruska [95] die Anregungsenergie ΔE durch das Ionisierungspotential I des freien Atoms ersetzt. Durch Korrektur von I mit dem Faktor $\frac{P}{r^3}$ wird die Größe Q erhalten

$$Q = I \cdot \frac{P}{r^3}$$

wobei P - Polarisierbarkeit der C-X-Bindung und
r C-X- Bindungslänge

Um in den Mesitylenderivaten den Einfluß des ortho - Effekts auf die chemische Verschiebung der Methylprotonensignale zu ermitteln, wird die Abhängigkeit der Differenz der chemischen Verschiebung der o,o' - CH_3 - Protonensignale in den Mesitylenderivaten und dem unsubstituierten Mesitylen sowie der Aufspaltung $\Delta\tau$ der Mesitylenmethylprotonensignale von Q untersucht.

Tab.: 1. 12. Parameter $Q = P / I\ r^3$ (. 10^{-14} erg s^{-1})

Substituent	$-NO_2$	$-OCH_3$	-CN	-F	-Cl	-Br	-H	-J
Q	4,0	0,6	3,5	1,04	2,55	3,16	2,28	3,98
Literatur	96)	96)	96)	95)	95)	95)	95)	95)

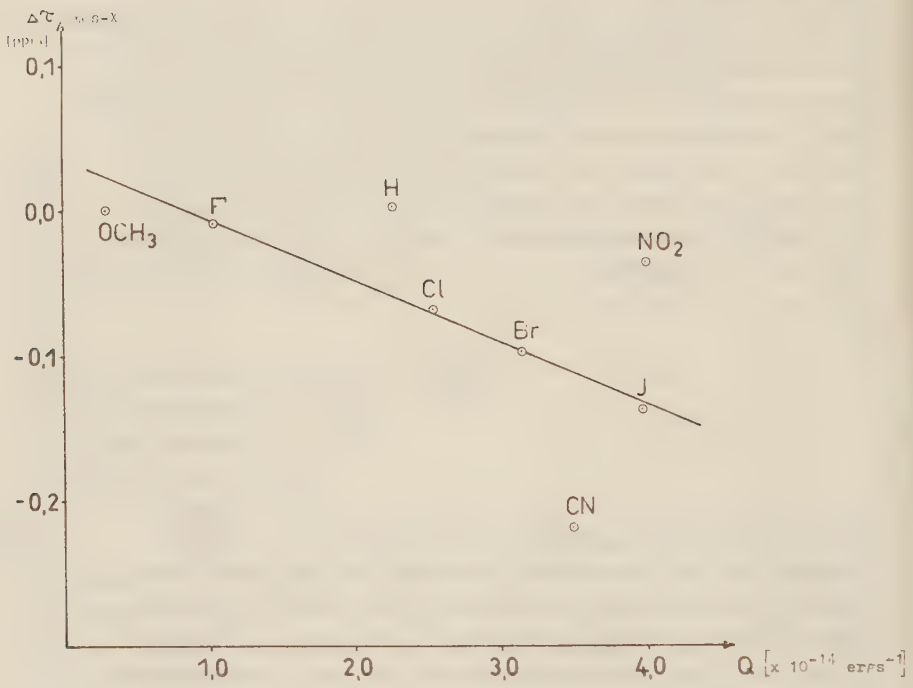


Abb.: 1.14. Abhängigkeit der Differenz der chemischen Verschiebung der o,o' - CH_3 - Protonensignale in den Mesitylenderivaten und dem unsubstituierten Mesitylen von Q

$\Delta\tau_{Diff.} = \tau_{o,o'-CH_3}$ (Mes X) - τ_{CH_3} (Mes H)

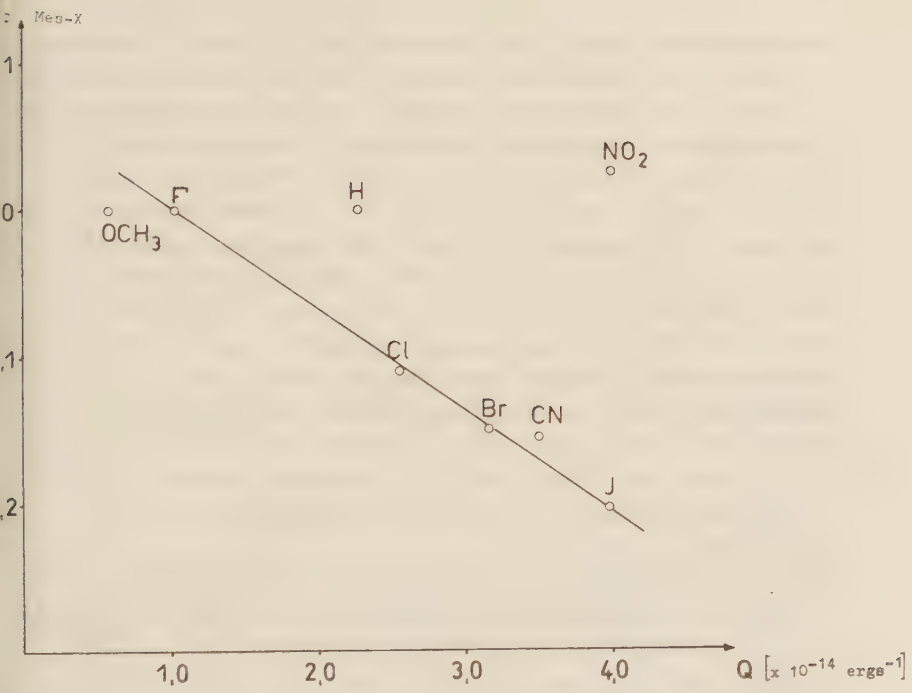


Abb.: 1.15. Abhängigkeit der Aufspaltung $\Delta\tau$ in Mes X von Q

In den Abbildungen 1.14. und 1.15. besteht besonders für die Mesitylhalogenide ein guter linearer Zusammenhang zwischen $\Delta\tau$ und Q. Die Differenz $\Delta\tau_{Diff}$ und die Aufspaltung $\Delta\tau$ der Mesitylenmethylprotonensignale wird mit zunehmendem Q größer analog dem Zusammenhang zwischen $\Delta\tau$ und σ_R, σ_P sowie $\Delta\sigma_P$ in den Abbildungen 1.8. bis 1.10. Dabei ist nach Abbildung 1.14. die Niederfeldverschiebung der o,o' - CH_3 - Protonenresonanzsignale der Größe Q proportional.
Da die Ionisierungsenergie I in der Reihe vom Fluor zum Jod abnimmt, während Q größer wird und andererseits die elektronenanziehende Wirkung des Substituenten zunimmt, muß der ortho - Effekt auf einem größeren paramagnetischen Beitrag zur chemischen Verschiebung beruhen.

Die Beziehungen zwischen der Aufspaltung $\Delta\tau$ der Mesitylenmethylprotonensignale und den Hammettschen Substituentenkonstanten σ_I, σ_R, σ_P sowie der Ladungsdichteänderung $\Delta\varrho$ (π) und der Größe Q zeigen, daß die Resonanz der Methylprotonen durch Änderungen der Elektronendichte beeinflußt wird. Daneben konnte besonders bei den Halogenderivaten sowie der Nitro- [67,69] und Aldehydgruppe [71] ein beträchtlicher Anisotropieeinfluß des Substituenten nachgewiesen werden. Die ^1H - NMR - Untersuchungen ergaben außerdem, daß der Einfluß der übrigen Substituenteneffekte auf die chemische Verschiebung der o,o' - CH_3 - Protonensignale vernachlässigt werden kann. Aus den Abbildungen 1.7. bis 1.11. mit negativer Steigung der Geraden wird entnommen, daß mit abnehmender Ladungsdichte durch den Einfluß des elektronenanziehenden Substituenten die Aufspaltung $\Delta\tau$ zunehmend negativer wird.

Die Mesitylgruppe eignet sich somit zum Nachweis von Ladungsdichteänderungen und magnetischen Anisotropieeffekten. Da der Ringstromeffekt ein Anisotropieeffekt ist, steht mit der Mesitylgruppe ein Hilfsmittel zum Nachweis von Ringströmen zur Verfügung.

2. Phenylmesitylenderivate

Durch Einführung von Substituenten mit induktiven und mesomeren Effekten in para - Stellung des Phenylmesitylens wird die Ladungsdichte im Phenylring verändert. Der Einfluß unterschiedlicher Ladungsdichten auf die Aufspaltung der Mesitylmethylprotonensignale wurde durch ^1H - NMR - Messungen untersucht.
Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.1. zusammengefaßt und nach zunehmenden $\Delta\tau$ - Werten angeordnet.

Tab.: 2.1. Chemische Verschiebung der Mesitylenprotonen der Phenylmesitylenderivate (14) - (24) bei 40°C und - 64°C in $CDCl_3$ - Lösung (τ - Werte in ppm)
40°C

-X	$\tau_{o,o'-CH_3}$	τ_{m-H}	τ_{P-CH_3}	$\Delta\tau_{(o,o'-CH_3-p-CH_3)}$ (cps)	(ppm)	(ppm) a)
$-O^{(-)}$ c)	7,99	3,20	7,75	14,5	0,242	- 0,071
(16)-NH_2	7,97	3,11	7,68	17,1	0,285	- 0,028
(24)-OCH_3	7,98	3,06	7,68	18,3	0,305	- 0,008
(23)-OH	7,98	3,09	7,68	18,5	0,308	- 0,005
(14)-H	7,99	3,06	7,68	19,0	0,313	0
(19)-Br	8,00	3,06	7,67	19,7	0,328	0,015
$-COO^{(-)}$ d)	8,09	3,19	7,77	19,7	0,328	0,015
(18)-Cl	8,00	3,05	7,67	19,8	0,330	0,017
(21)-COOH	8,00	3,04	7,67	19,8	0,330	0,017
(17)-F	8,00	3,06	7,67	20,0	0,333	0,020
$-NH_3^{(+)}$ d)	8,00	3,01	7,67	20,0	0,333	0,020
(22)-$COOCH_3$	8,01	3,04	7,66	20,5	0,342	0,029
(15)-NO_2	8,02	3,02	7,65	21,2	0,353	0,040
(20)-CN	8,02	3,04	7,66	21,5	0,358	0,045

- 64°C

-X	$\tau_{o,o'-CH_3}$	τ_{m-H}	τ_{p-CH_3}	$\Delta\tau$ (o,o'-CH_3-p-CH_3) (cps)	(ppm)	(ppm)[a]	(ppm)[b]
$-O^{(-)}$	-	-	-	-	-		-0,071
(16)-NH_2	7,91	3,01	7,61	18,5	0,308	-0,034	-0,031
(24)-OCH_3	7,94		7,58	19,7	0,328	-0,014	-0,011
(23)-OH	7,93	2,92	7,61	20,0	0,333	-0,009	-0,007
(14)-H	7,95	2,96	7,61	20,5	0,342	0	0
(19)-Br	7,95	2,92	7,58	21,8	0,363	0,021	+0,018
$-COO^{(-)}$	-	-	-	-	-	-	+0,015
(18)-Cl	7,94	2,91	7,58	21,3	0,355	0,013	+0,015
(21)-COOH	7,94	2,88	7,58	21,6	0,360	0,018	+0,017
(17)-F	7,95	2,90	7,59	21,3	0,355	0,013	+0,016
$-NH_3^{(+)}$[d]	-	-	-	-	-	-	+0,020
(22)-$COOCH_3$	7,96	2,91	7,59	22,0	0,367	0,025	+0,027
(15)-NO_2	7,95	2,89	7,57	22,8	0,380	0,038	+0,039
(20)-CN	7,96	2,91	7,58	22,8	0,380	0,038	+0,042

a) Relative Aufspaltung bezüglich Phenylmesitylen

b) Mittelwert der relativen Aufspaltungen

c) gemessen in NaOD - Lösung mit TMS als internem Standard

d) gemessen in CF_3COOH mit TMS als internem Standard.

Bei den Phenylmesitylenderivaten (14) - (24), deren ^1H - NMR - Spektren in $CDCl_3$ gemessen wurden, ergibt sich, daß die Resonanzsignale der o,o' - CH_3 - Protonen gegenüber den p - CH_3 - Protonen immer bei höherem Feld liegen. Die Resonanzsignale der o,o' - CH_3 - Protonen werden dabei in der Reihe vom Amin (16) zum Nitril (20) von τ = 7,97 - 8,02 ppm nach höherem Feld verschoben. Die Abweichung gegenüber Phenylmesitylen mit τ = 7,99 ppm beträgt ungefähr $\pm$ 0,3 % .

Die Resonanzsignale der p - CH_3 - Protonen erscheinen im Spektrum bei τ = 7,66 - 7,68 ppm. Die geringe Streubreite von $\Delta\tau$ = 0,02 ppm weist darauf hin, daß in p - Stellung kein Substituenteneinfluß auftritt. Dies berechtigt, die p - Methylprotonen als internen Standard zu verwenden.

Die m - Protonensignale liegen bei τ = 3,02 - 3,11 ppm. Die Streubreite gegenüber τ = 3,06 ppm beim Phenylmesitylen mit $\Delta\tau = \pm$ 0,05 ppm ($\pm$ 1,6 %) ist relativ groß.

Die Protonenspektren der Salze des Phenols (23), der Carbonsäure (21) und des Amins (16) wurden in anderen Lösungsmitteln gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse dürfen deshalb nicht ohne weiteres mit denen der übrigen Phenylmesitylenderivate verglichen werden, da bei den Ionen ein Lösungsmitteleinfluß nicht ausgeschlossen werden kann.

Die Aufspaltung der Resonanzsignale der o,o' - CH_3 - Protonen gegenüber den p - CH_3 - Protonen ergibt stets positive $\Delta\tau$- Werte im Bereich von 0,28 - 0,36 ppm. Wird die Streuung der $\Delta\tau$- Werte auf das unsubstituierte Phenylmesitylen mit $\Delta\tau$= 0,31 ppm bezogen, so wird beim Amin (16) eine maximale negative Abweichung $\Delta(\Delta\tau)$ = - 0,028 ppm (9%) und beim Nitril (20) eine größte positive Abweichung $\Delta(\Delta\tau)$ = 0,045 ppm (16%) beobachtet, die auf den Einfluß des Substituenten zurückgeführt werden müssen.

Mittels der Berechnungen von Haigh - Mallion über den Einfluß des Ringstromes auf die chemische Verschiebung von Protonen, soll zunächst der experimentell ermittelte $\Delta\tau$-Wert von Phenylmesitylen überprüft werden.

Die Koordinaten der o,o' - CH_3 - Protonen werden geo-

metrisch ermittelt unter der Annahme einer Verdrillung des Phenylringes gegenüber der Mesitylgruppe um 90°. Infolge Rotation der Methylgruppe werden zwei mögliche Protonenanordnungen H und H' als Extremwerte festgelegt.

Die Bindungslängen betragen

C	-	H	1,096 Å
C_{sp^2}	-	C_{sp^2}	1,520 Å
C_{ar}	-	CH_3	1,505 Å
C_{ar}	-	C_{ar}	1,390 Å

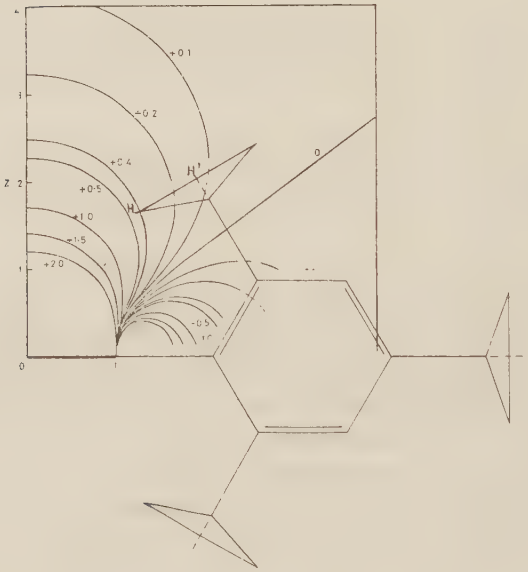


Abb.: 2.1. Haigh - Mallion - Schaubild mit Mesitylgruppe; Die Verdrillung der Mesitylgruppe gegenüber dem Phenylring im Phenylmesitylen wird mit 90° angenommen.

Für die Koordinaten ϱ und z von H und H' folgt

H (1,245 1,655) ; H' (1,881 2,042)

Dies ergibt eine Aufspaltung der Methylprotonensignale der Mesitylgruppe von

$$\Delta\tau_H = 0{,}45 \text{ ppm} \qquad \Delta\tau_{H'} = 0{,}14 \text{ ppm}$$

Der experimentell ermittelte Wert $\Delta\tau = 0{,}31$ ppm liegt zwischen den beiden Extremwerten. Die große Abweichung gegenüber $\Delta\tau_H$ und $\Delta\tau_{H'}$ kann von verschiedenen Ursachen herrühren. So kann durch die Rotation der Methylgruppe die räumliche Lage der Protonen nicht exakt bestimmt werden. Zusätzlich ist eine Torsionsbewegung der Mesitylgruppe um die C - C - Einfachbindung zwischen den beiden Ringsystemen möglich. Hier ändert sich neben den Koordinaten ϱ und z auch noch der Winkel ϕ, da die o,o' - CH_3 - Gruppen seitwärts aus der ursprünglichen Molekülebene verschoben werden. Der Torsionsbewegung gleich kommt eine Verdrillung der beiden Ringsysteme um weniger als 90^o.
Um den Einfluß der Rotations- und Torsionsbewegung auf $\Delta\tau$ zu erfassen, wurden Tieftemperatur - NMR - Messungen durchgeführt. Die Rotation der Methylgruppen konnte nicht eingefroren werden, denn es wurde keine Aufspaltung des Resonanzsignales der o,o' - CH_3 - Protonen beobachtet. Die geringfügig größere Aufspaltung der Methylprotonensignale um $\Delta\tau = 0{,}026 \pm 0{,}005$ ppm kann nur auf eine kleinere Torsionsbewegung um die senkrechte Anordnung der beiden Phenylringe zurückgeführt werden. Diese läßt sich leider im experimentell zugänglichen Temperaturbereich nicht völlig verhindern.
In die Gruppe der Phenylmesitylenderivate gehört auch Dimesitylen. Protonenresonanzmessungen lieferten überraschend große $\Delta\tau$ - Werte.

Tab.: 2.2. Chemische Verschiebung der Mesitylenprotonen von Dimesitylen. (τ - Werte in ppm)

o,o'-CH_3	m-CH_3	p-CH_3	$\Delta\tau$(o,o'-CH_3-p-CH_3) (cps)	(ppm)
		40°C		
8,12	3,05	7,66	27,8	0,463
		-64°C		
8,08	2,93	7,60	29,0	0,483

Unter Berücksichtigung des + I - Effektes der Methylgruppen wird eine Aufspaltung der Methylgruppensignale von $\Delta\tau$ = 0,3 ppm erwartet. Die aus den ^1H - NMR - Spektren ermittelten Werte $\Delta\tau$ = 0,46 ppm bei 40°C und $\Delta\tau$ = 0,48 ppm bei - 64°C zeigen jedoch eine gute Übereinstimmung mit dem berechneten Wert $\Delta\tau_H$ des Phenylmesitylens. Dort wurde durch Annahme einer um 90° verdrillten Anordnung der beiden Ringsysteme aus den Haigh - Mallion Tabellen für $\Delta\tau_H$= 0,45 ppm ermittelt. Eine Verdrillung der beiden Mesitylgruppen im Dimesitylen um annähernd 90° erscheint wahrscheinlich, denn hierdurch ist die sterische Hinderung der voluminösen o,o' - Methylgruppen am geringsten. Der kleine Temperatureffekt von $\Delta(\Delta\tau)$= 0,02 ppm deutet auf eine kleine Torsionsbewegung hin. Der induktive Einfluß der Methylgruppen auf die Größe von $\Delta\tau$ ist wesentlich kleiner als die infolge sterischer Hinderung hervorgerufene starke Verdrillung der beiden Mesitylgruppen.

Bei gleichem Substituenteneinfluß in den Phenylmesitylen- und Mesitylenderivaten, muß zwischen der Aufspaltung der Mesitylenmethylprotonensignale $\Delta(\Delta\tau)_{Mes\text{-}Ph\text{-}X}$ und $\Delta\tau_{Mes\text{-}X}$ ein Zusammenhang bestehen. Durch den ortho - Effekt in den Mesitylenderivaten, tritt aber unter Umständen ein unterschiedlicher Substituenteneffekt auf.

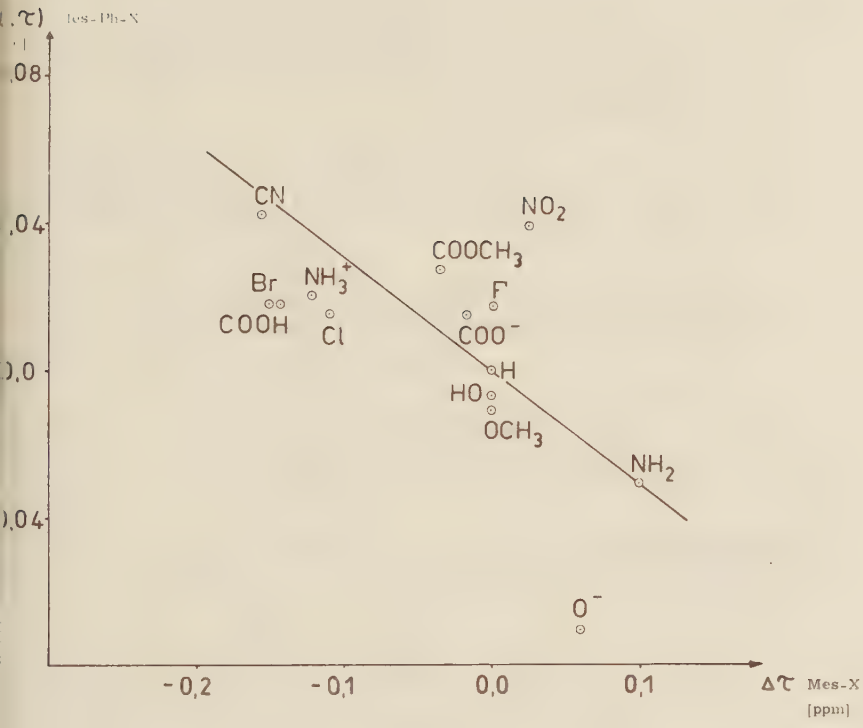


Abb.: 2.2. Abhängigkeit von $\Delta(\Delta\tau)$ in Mes-Ph-X von $\Delta\tau$ in Mes-X

Nach Abbildung 2.2. besteht zwischen $\Delta(\Delta\tau)_{\text{Mes-Ph-X}}$ und $\Delta\tau_{\text{Mes-X}}$ kein allgemeiner Zusammenhang. Dies deutet daraufhin, daß die Substituenten in den Mesitylenderivaten einen anderen Einfluß auf die chemische Verschiebung der Mesitylenprotonen ausüben als in den Phenylmesitylenderivaten.

Um den Einfluß des Substituenten X auf die Aufspaltung $\Delta\tau$ der Methylprotonensignale zu ermitteln, wird in allen untersuchten Phenylmesitylenderivaten die gleiche Verdrillung zwischen Mesitylgruppe und Phenylring angenommen.

Nach Figeys und Flamang [97] wird durch Substitution der Ringstrom vermindert. In Benzolderivaten wurde ein um bis zu 13 % geringerer Ringstrom gefunden, der eine Änderung in der chemischen Verschiebung des p - Protonensignals um 0,15 ppm hervorruft.

Tab.: 2.3. Relative Größe des Ringstromes in Benzolderivaten. (Der Ringstrom in Benzol dient als Bezugssystem)

Substituent X	Ringstromverhältnis J
- CN	0,9473
- $COOCH_3$	0,9365
- H	1,0
- OCH_3	0,9284
- NH_2	0,8728

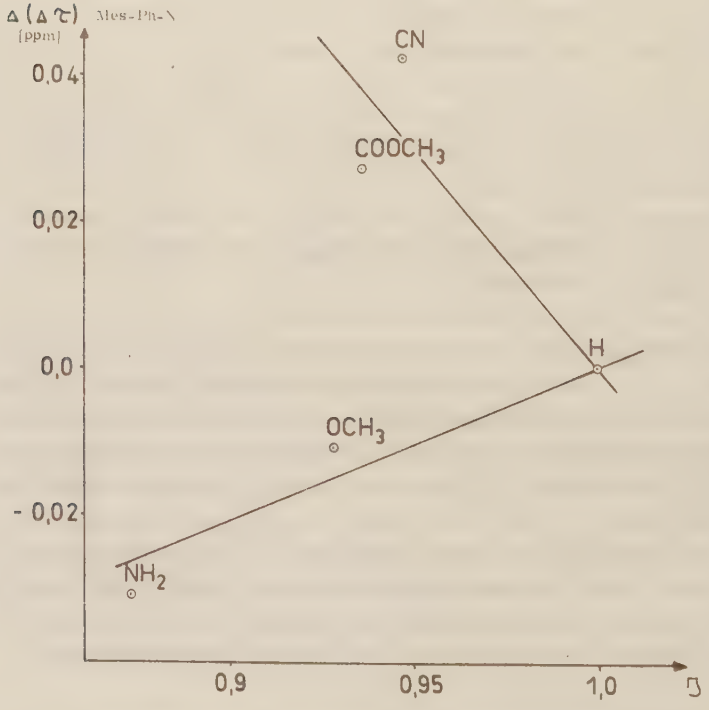


Abb.: 2.3. Zusammenhang zwischen der Aufspaltung $\Delta(\Delta\tau)$ in Mes-Ph-X und dem Ringstromverh. J in Benzolderivate

Die Verminderung des Ringstromes durch Substitution bewirkt nach Abb. 2.3. in den Phenylmesitylenderivaten nicht zwingend eine kleinere Aufspaltung $\Delta\tau$ b.z.w. $\Delta(\Delta\tau)$ gegenüber Phenylmesitylen. Bei den elektronenanziehenden Substituenten wie die $-NH_2$ oder $-OCH_3$ - Gruppe wird eine kleinere Aufspaltung $\Delta\tau$, bei elektronenliefernden Substituenten wie der $-COOCH_3$ oder -CN - Gruppe eine größere Aufspaltung $\Delta\tau$ beobachtet.
Der Wert $\Delta\tau$ ist deshalb nicht unbedingt ein Maß für die Größe des Ringstromes.
Lazzeretti und Taddei [98] berechneten nach der Hartree - Fock Methode den Beitrag des Ringstromes zur chemischen Verschiebung in Benzolderivaten.

Tab.: 2.4. Berechnete Ringstrombeiträge zur chemischen Verschiebung in Benzolderivaten (bezogen auf Benzol)

Substituent X	Ringstrombeitrag (ppm)
- H	0,00
- Cl	- 0,035
- OH	- 0,146
- NH_2	- 0,230
- F	- 0,025

Die Berechnungen von Lazzeretti ergeben in Benzolderivaten einen kleineren Ringstrombeitrag zur chemischen Verschiebung als in Benzol. Dabei wird eine Abhängigkeit von der Elektronegativität des Substituenten gefunden. Dies steht in Einklang mit der von Figgey ermittelten Verminderung des Ringstromes bei Substitution.

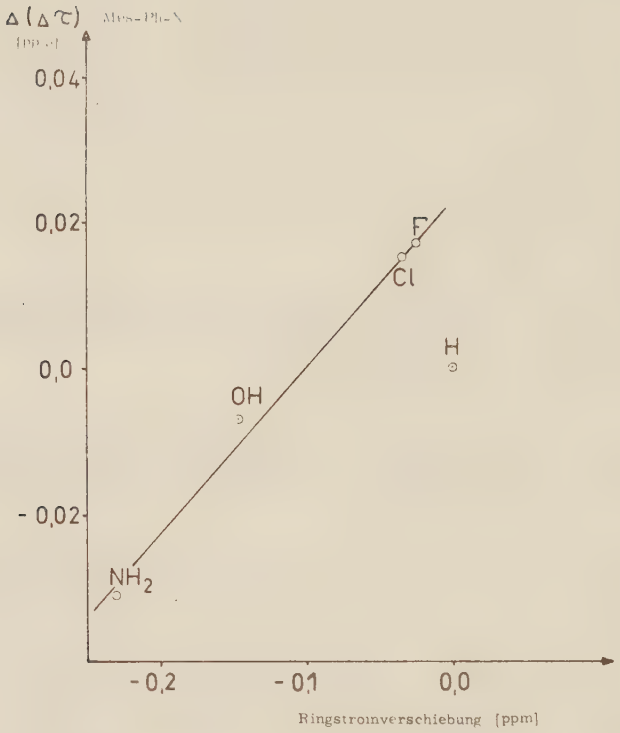


Abb.: 2.4. Abhängigkeit der Aufspaltung $\Delta(\Delta\tau)$ in Mes-Ph-X vom Beitrag des Ringstromes zur chemischen Verschiebung.

Nach Abbildung 2.4., besteht zwischen der Aufspaltung $\Delta(\Delta\tau)$ und dem Ringstrombeitrag eine annähernd lineare Beziehung. Der verminderte Ringstromeinfluß auf die chemische Verschiebung der Protonenresonanzsignale bei den Benzolderivaten müßte in den Phenylmesitylenderivaten eine geringere Aufspaltung $\Delta\tau$ als im Phenylmesitylen bewirken. Obwohl in Abb. 2.4. gegenüber Abb. 2.3. nur die Aufspaltung von Phenylmesitylenderivaten mit elektronenliefernden Substituenten untersucht wird, werden sowohl kleinere als

auch größere $\Delta\tau$ - Werte wie bei Phenylmesitylen gefunden. In Abb. 2.3. unterscheidet sich dagegen die Aufspaltung der Mesitylenmethylprotonensignale bei Derivaten mit elektronenliefernden und elektronenanziehenden Substituenten eindeutig.

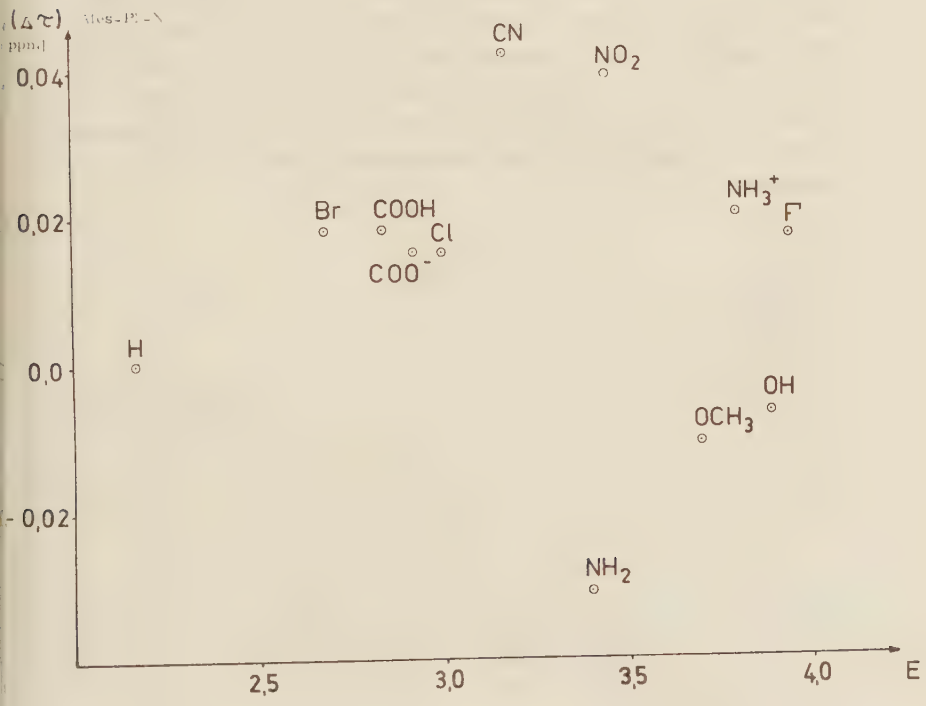


Abb.: 2.5. $\Delta(\Delta\tau)$ in Mes-Ph-X in Abhängigkeit von der Elektronegativität E des Substituenten X.

Bei den Phenylmesitylenderivaten besteht kein Zusammenhang zwischen der Aufspaltung $\Delta(\Delta\tau)$ und der Elektronegativität E des Substituenten X wie bei Benzol- und den Mesitylenderivaten.
Wie die Abbildungen 2.4. und 2.3. zeigen, wirkt sich auf die

Aufspaltung der Mesitylmethylprotonensignale nicht nur der Ringstrom aus.
Änderungen in der π - Elektronendichte wirken sich nach Wu und Dailey [78] in ortho- und besonders in para - Stellung zum Substituenten auf die chemische Verschiebung der Protonensignale aus. Da in den Phenylmesitylenderivaten kein ortho - Effekt auftritt, muß der Substituenteneinfluß auf die Mesitylenprotonen ähnlich sein wie auf die p - Protonen in Benzolderivaten. Daher sollte eine Beziehung zwischen der Aufspaltung $\Delta(\Delta\tau)$ der Mesitylenmethylprotonensignale und den Hammettschen Substituentenkonstanten σ bestehen.

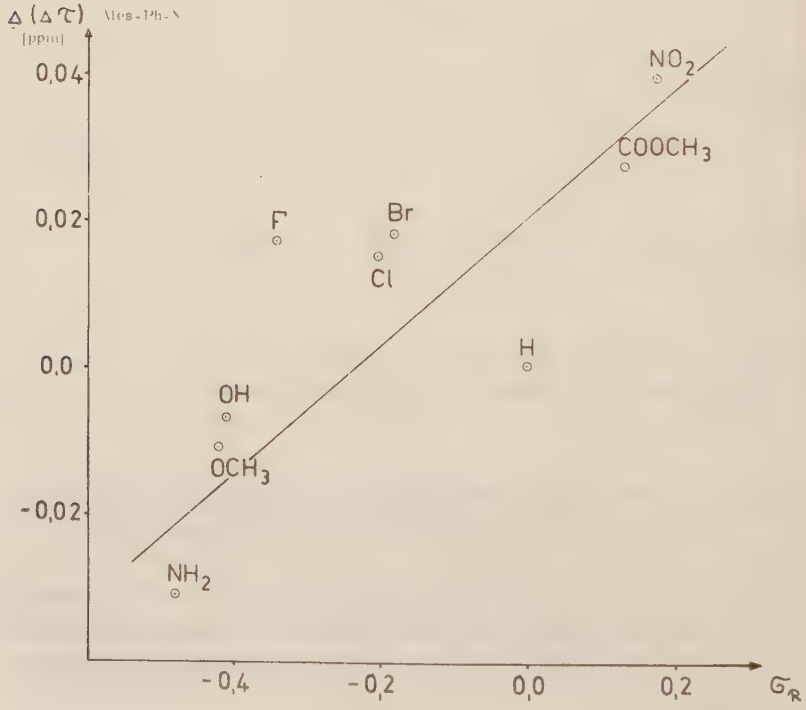


Abb.: 2.6. Abhängigkeit der Aufspaltung $\Delta(\Delta\tau)$ in Mes-Ph-X von der Hammett - Konstanten σ_R

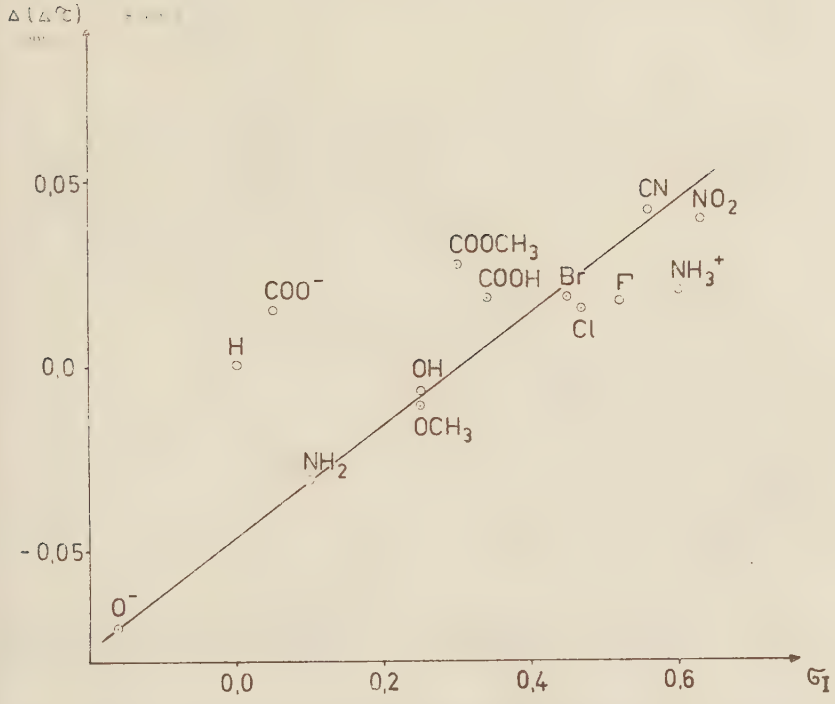


Abb.: 2.7. Abhängigkeit der Aufspaltung $\Delta(\Delta\tau)$ in Mes-Ph-X von der Hammett - Konstanten σ_I.

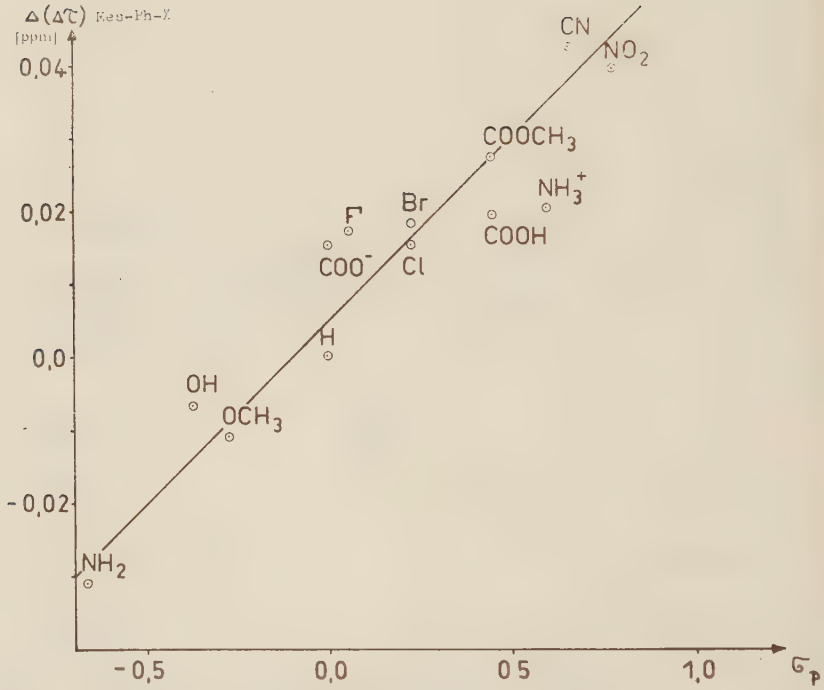


Abb.: 2.8. Abhängigkeit der Aufspaltung $\Delta(\Delta\tau)$ in Mes-Ph-X von der Hammett - Konstanten σ_p.

Die Aufspaltung $\Delta\tau$ und $\Delta(\Delta\tau)$ wird mit zunehmendem Wert der Hammett - Konstanten σ_R, σ_I und σ_p größer, während bei den Mesitylenderivaten $\Delta\tau$ kleiner wird. Die große Streubreite der $\Delta(\Delta\tau)$- Werte in Abbildung 2.6. zeigt, daß der Resonanzeffekt nur bei der $-NO_2$ und $-COOCH_3$ - Gruppe von Bedeutung ist. Die Abhängigkeit der Aufspaltung $\Delta(\Delta\tau)$ vom induktiven und mesomeren Einfluß des Substituenten wird in Abbildung 2.7. und 2.8. dargestellt. Dabei zeigt sich, daß die induktive und mesomere Wechselwirkung des Substituenten mit dem Phenylring und damit der Einfluß auf $\Delta\tau$ und $\Delta(\Delta\tau)$ infolge der fehlenden o,o' - CH_3 - Gruppen

durch σ_J und σ_p gut beschrieben wird. Für die Abhängigkeit der Aufspaltung $\Delta(\Delta\tau)$ von σ_p gilt die Beziehung

$$\Delta(\Delta\tau) = 0{,}043\ \sigma_p - 0{,}029 \quad \text{(ppm)}$$

In p - substituierten Äthylbenzolen besteht nach Williamson [99] zwischen der chemischen Verschiebung der CH_2 - und CH_3 - Protonenresonanzsignale und σ_p ebenfalls ein linearer Zusammenhang.

Tab.: 2.5. Chemische Verschiebung der CH_3 - und CH_2 - Protonen in p - substituierten Äthylbenzolderivaten [99] (τ - Werte in ppm)

Substituent	τ_{CH_3}	$\Delta\tau_{CH_3}$	τ_{CH_2}	$\Delta\tau_{CH_2}$	$\Delta(\tau_{CH_3} - \tau_{CH_2})$
- NH_2	8,867	0,067	7,550	0,142	1,317
- OH	8,867	0,067	7,492	0,084	1,375
- OCH_3	8,842	0,042	7,483	0,075	1,359
- H	8,800	0	7,408	0,0	1,392
- F	8,800	0	7,417	0,009	1,383
- Cl	8,783	-0,017	7,408	0,0	1,375
- Br	8,800	0	7,433	0,025	1,367
- J	8,800	0	7,433	0,025	1,367
- NO_2	8,708	-0,092	7,225	-0,183	1,483

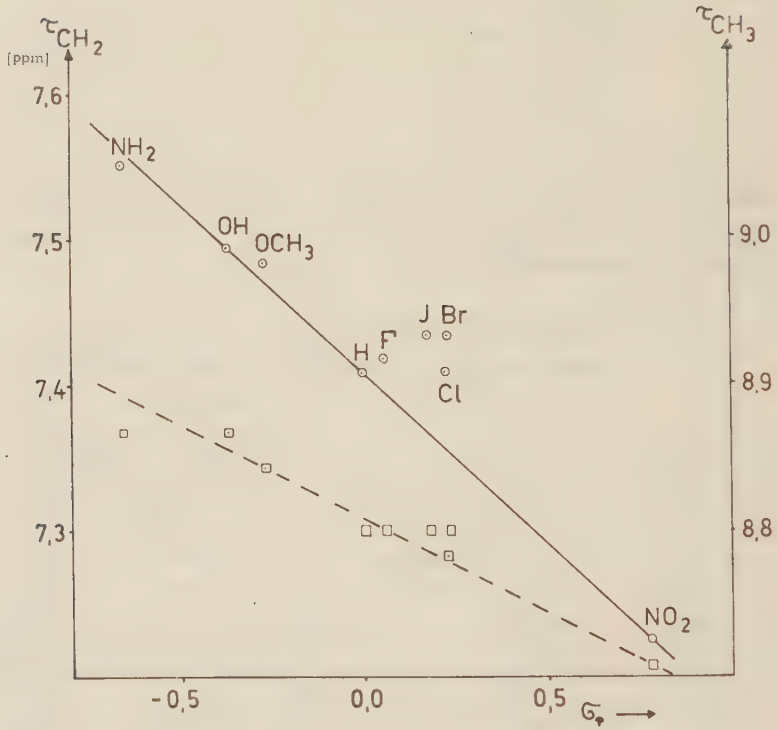


Abb.: 2.9. Chemische Verschiebung τ der CH_2 - und CH_3 - Protonenresonanzsignale in p - substituierten Äthylbenzolen in Abhängigkeit von σ_p.

Bei der chemischen Verschiebung der CH_2 - Protonenresonanzsignale macht sich ein größerer Substituenteneinfluß als bei den Resonanzsignalen der CH_3 - Protonen bemerkbar. In den Äthylbenzolderivaten tritt mit zunehmendem σ_p eine Niederfeldverschiebung der Resonanzsignale auf. Bei den Phenylmesitylenderivaten wird der entgegengesetzte Effekt beobachtet. Die Aufspaltung $\Delta\tau$ der Mesitylenmethylprotonensignale ändert sich proportional zu σ_p. Dies bedeutet, daß die o,o' - Methylgruppensignale nach höherem Feld verschoben werden.

Durch den induktiven und mesomeren Effekt des Substituenten X wird die Ladungsdichte sowohl im gesamten Phenylring als auch an den einzelnen C - Atomen beeinflußt. Die Änderung der Ladungsdichte $\Delta\varrho$ kann nach verschiedenen Methoden berechnet werden, wobei sowohl $(\sigma+\pi)$ - als auch nur π - Elektronen berücksichtigt werden.
Die folgenden Abbildungen zeigen den Zusammenhang zwischen der Aufspaltung $\Delta(\Delta\tau)$ und der Ladungsdichteänderung $\Delta\varrho$, wobei $\Delta\varrho$ nach der ab initio- , der CNDO/2- , der Pariser - Parr - Pople (PPP)- und der HMO - Methode berechnet wurde.

Tab.: 2.6. Ladungsdichten in Benzolderivaten
($\Delta\varrho$ = 1,00 - $\varrho_{ber.}$)

Subst.X	ab initio $\varrho_{Ges.}(\sigma+\pi)$	ab initio $\Delta\varrho_{Ges.}(\pi)$	CNDO/2 $\Delta\varrho_{p}(\sigma+\pi)$	ab initio $\Delta\varrho_{p}(\pi)$	CNDO/2 $\Delta\varrho_{p}(\pi)$	PPP $\Delta\varrho_{p}(\pi)$
- NH_2	0,045	-0,095	-0,022	-0,044	-0,045	-0,035 [102]
- OCH_3	0,087	-0,105	0,020	-0,038	-0,038	-
- OH	0,083	-0,102	0,021	-0,039	-0,039	-0,015 [103]
- H	-0,063	0	0	0	0	0
- Br	-	-	-	-	-	0,022 [105]
- Cl	-	-	0,013	-	0,014	0,007 [104]
- COOH	0,063	0,034	-	0,024	-	-
- F	0,135	-0,080	0,015	-0,021	-0,030	0,007
- NO_2	0,258	0,031	0,026	0,043	0,035	0,059 [106]
- CN	0,126	0,022	-	0,027	-	-

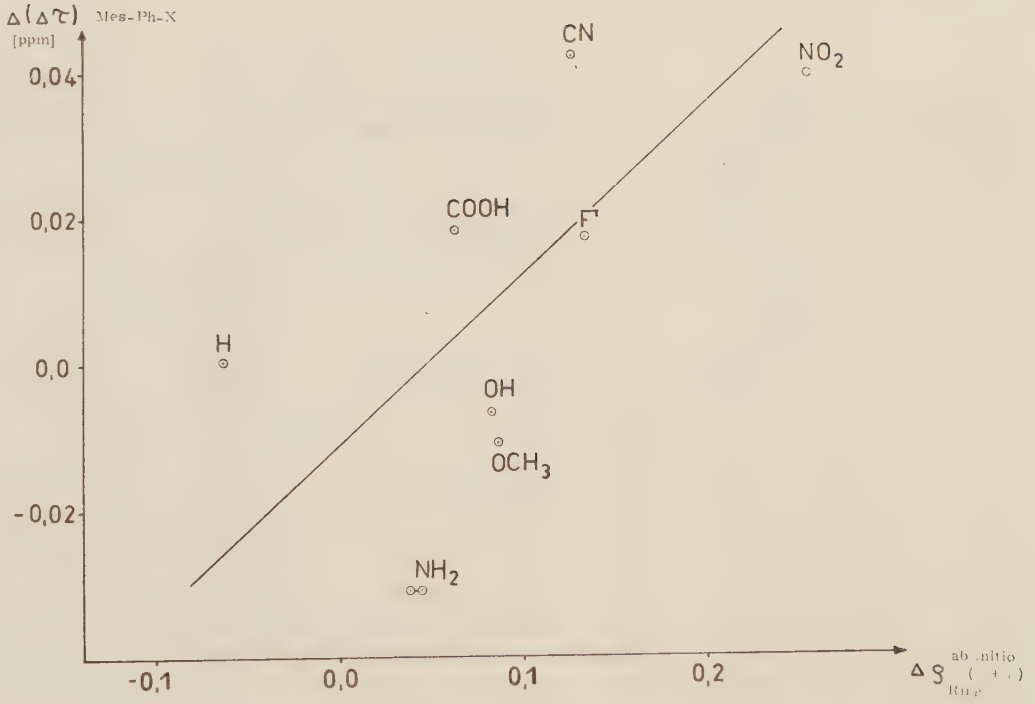


Abb.: 2.10. Abhängigkeit der Aufspaltung $\Delta(\Delta\tau)$ in Mes-Ph-X von der nach der ab initio - Methode berechneten Gesamtladungsdichte im Phenylring unter Berücksichtigung der σ - und π- Elektronen.

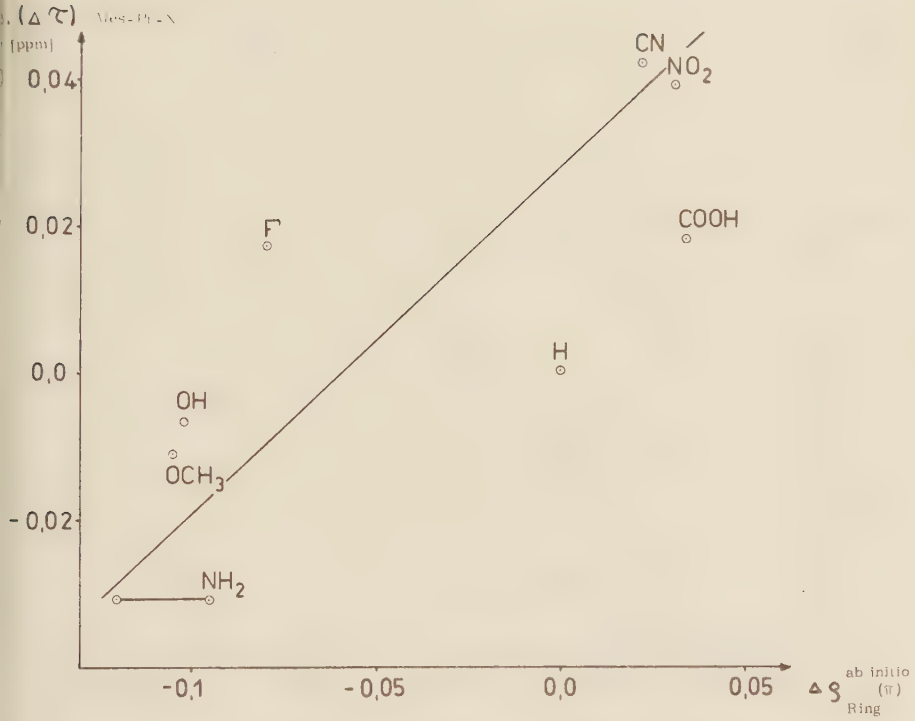


Abb.: 2.11. Abhängigkeit der Aufspaltung $\Delta(\Delta\tau)$ in Mes-Ph-X von der nach der ab initio - Methode berechneten Gesamt - π - ladungsdichte im Phenylring

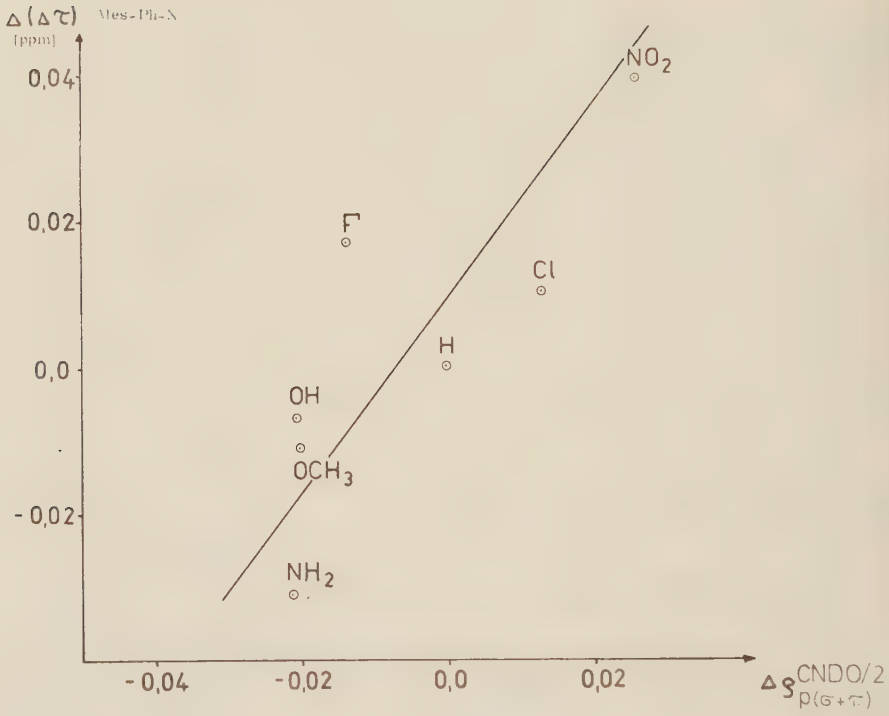


Abb.: 2.12. Abhängigkeit der Aufspaltung $\Delta(\Delta\tau)$ in Mes-Ph-X von der nach der ab initio - Methode berechneten Ladungsdichteänderung $\Delta\varrho$ in para - Stellung unter Berücksichtigung der σ - und π - Elektronen.

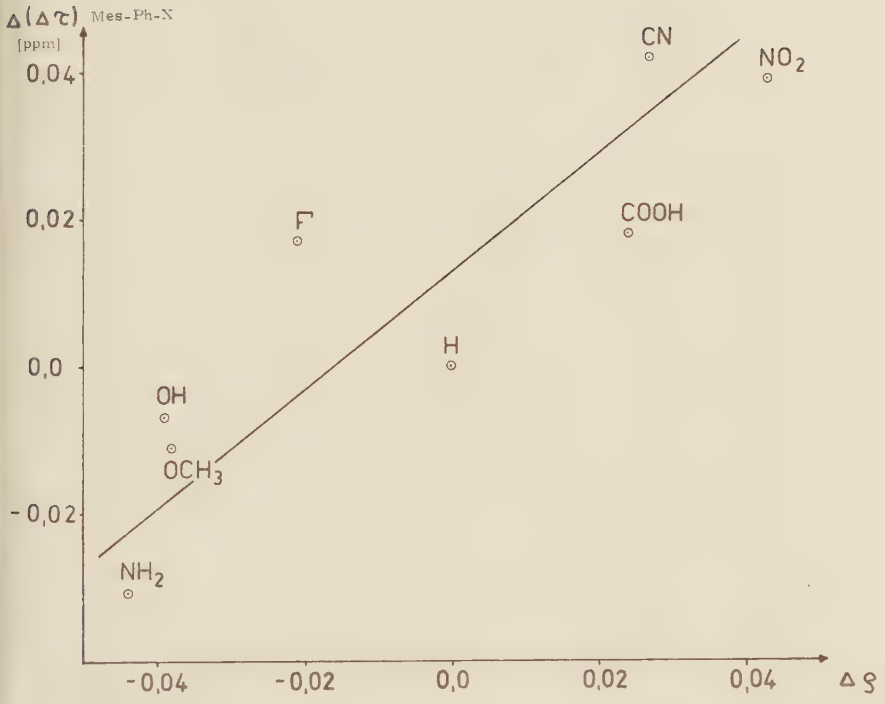


Abb.: 2.13. Abhängigkeit der Aufspaltung $\Delta(\Delta\tau)$ in Mes-Ph-X von der nach der ab initio - Methode berechneten π - Elektronendichteänderung $\Delta\varrho(\pi)$ in para - Stellung.

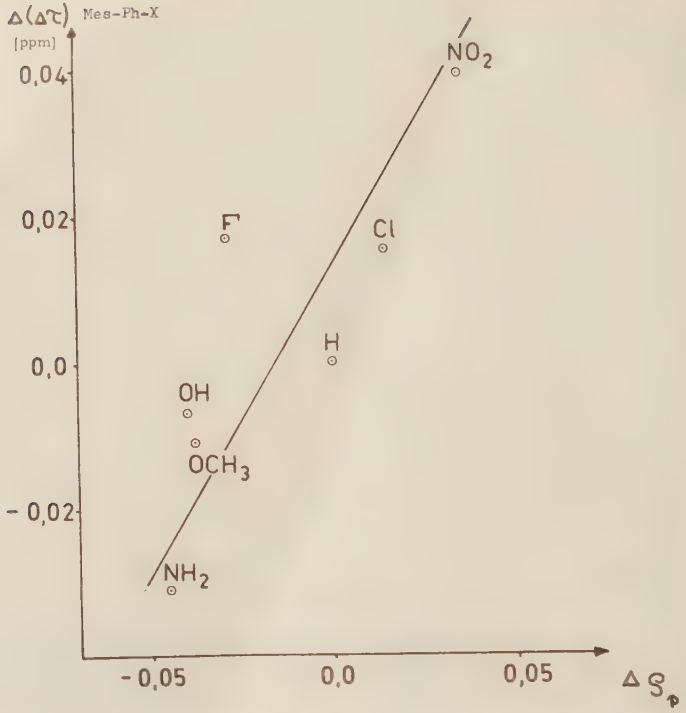


Abb.: 2.14. Abhängigkeit der Aufspaltung $\Delta(\Delta\tau)$ in Mes-Ph-X von der nach der CNDO/2 - Methode berechneten π - Elektronendichteänderung $\Delta\varrho(\pi)$ in para - Stellung

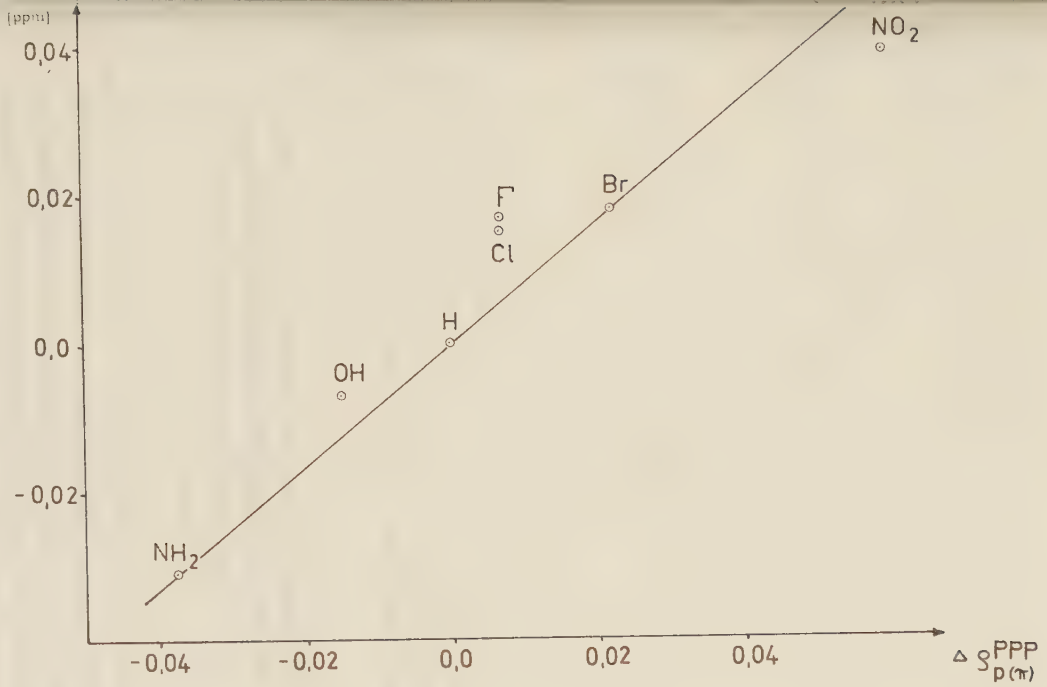


Abb. : 2.15. Abhängigkeit der Aufspaltung $\Delta(\Delta\tau)$ in Mes-Ph-X von der nach der PPP - Methode berechneten π - Elektronendichteänderung $\Delta\varrho(\pi)$ in para - Stellung

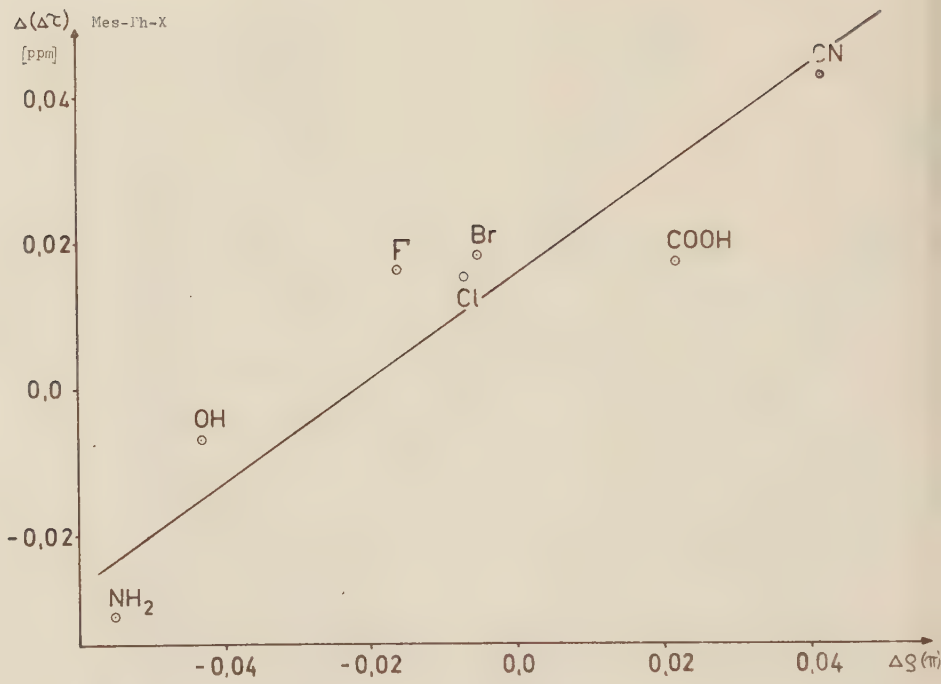


Abb.: 2.16. Abhängigkeit der Aufspaltung $\Delta(\Delta\tau)$ in Mes-Ph-X von der nach der HMO - Methode berechneten π - Elektronendichteänderung $\Delta\varrho(\pi)$ in para - Stellung.

Die Abbildungen 2.10. - 2.16. zeigen, daß zwischen der Ladungsdichteänderung $\Delta\varrho$ im Phenylring bei Substitution und der Aufspaltung $\Delta(\Delta\tau)$ ein guter linearer Zusammenhang besteht, dessen Qualität von der angewandten quantenmechanischen Näherungsmethode abhängt. Dabei genügt für die Berechnung von $\Delta\varrho$ die ausschließliche Berücksichtigung der π - Elektronen. Die in den Abbildungen 2.13. - 2.16. beobachtete Abhängigkeit der Aufspaltung $\Delta(\Delta\tau)$ von der Ladungsdichteänderung $\Delta\varrho$ ergibt, daß die Resonanz der Mes-

itylenmethylprotonen besonders von der Ladungsdichte in para - Stellung beeinflußt wird. Die Berechnung der Ladungsdichteänderung nach der ab initio - Methode ist am exaktesten. In Abb. 2.13. wird jedoch kein so guter Zusammenhang zwischen $\Delta(\Delta\tau)$ und $\Delta\varrho_p(\pi)$ gefunden wie in Abb. 2.15. Zwischen der Aufspaltung $\Delta(\Delta\tau)$ und der nach der ab initio - Methode berechneten Ladungsdichteänderung $\Delta\varrho_p(\pi)$ gilt die Beziehung

$$\Delta(\Delta\tau) = 0{,}83\ \Delta\varrho_p(\pi) + 0{,}013 \quad (\text{ppm})$$

und bei der nach der PPP - Methode berechneten Ladungsdichteänderung $\Delta\varrho_p(\pi)$ gilt

$$\Delta(\Delta\tau) = 0{,}84\ \Delta\varrho_p(\pi) \quad (\text{ppm})$$

In den Phenylmesitylen - und para - substituierten Äthylbenzolderivaten werden die Protonenresonanzsignale durch Änderung der Ladungsdichte bei Substitution überraschenderweise in entgegengesetzter Richtung beeinflußt.

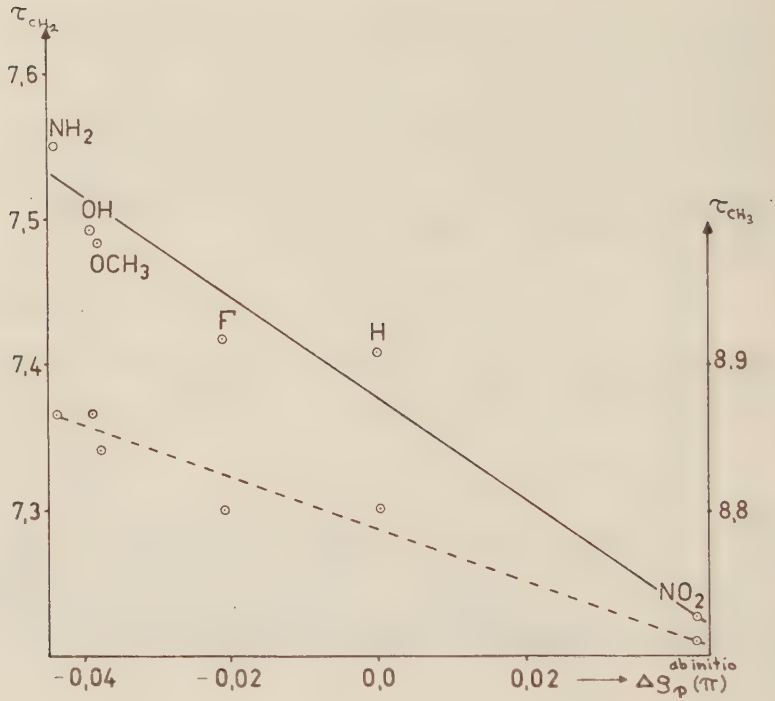


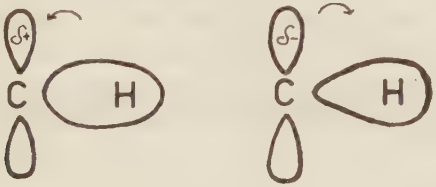
Abb.: 2.17. Abhängigkeit der chemischen Verschiebung der - CH_2 - und CH_3 - Protonenresonanzsignale in p - substituierten Äthylbenzolen von der nach der ab initio - Methode berechneten π - Elektronendichteänderung $\Delta\varrho(\pi)$ in para - Stellung.

Die Resonanzsignale der - CH_2 - und CH_3 - Protonen in parasubstituierten Äthylbenzolen werden mit zunehmender Ladungsdichteänderung $\Delta\varrho_p(\pi)$ nach tiefem Feld verschoben. Für die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung τ der - CH_2 - und CH_3 - Protonen von $\Delta\varrho_p(\pi)$ gilt

$$\tau_{CH_2} = -3{,}50\ \Delta\varrho_p(\pi) + 7{,}375 \quad \text{(ppm)}$$

$$\tau_{CH_3} = -1{,}81\ \Delta\varrho_p(\pi) + 8{,}786 \quad \text{(ppm)}$$

Die Änderung der Ladungsdichte $\Delta\varrho_p(\pi)$ wirkt sich auf die Resonanz der $-CH_2$ - Protonen doppelt so stark aus wie auf die CH_3 - Protonen und in umgekehrter Richtung wie bei den substituierten Phenylmesitylenen.
Bei einem elektronenanziehenden Substituenten X werden die Bindungselektronen der C - X - Bindung zum Substituent hin verschoben. Durch den Einfluß des elektrischen Feldes der partiellen Ladung am Kohlenstoffatom auf die Elektronenwolke der C - H - Bindung resultiert eine Verschiebung der Bindungselektronen in Richtung zum Kohlenstoff und damit eine Entschirmung des Protons, die zu einer Niederfeldverschiebung des entsprechenden Protonenresonanzsignales führt.



Bei den p - substituierten Äthylbenzolen und den Phenylmesitylenderivaten wirkt sich der Einfluß elektronenanziehender Substituenten über den Phenylring hinweg auf die Protonen der Äthyl - und Mesitylgruppe aus.

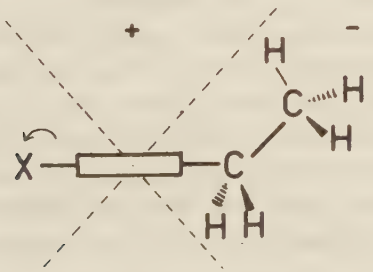


Abb.: 2.18. Substituenteneinfluß in p - substituierten Äthylbenzolen.

Durch die Verschiebung der Elektronen im Molekül zum Substituent hin resultiert bei der Äthylgruppe eine Verschiebung der C - H - Bindungselektronen zum Kohlenstoffatom hin. Durch die geringere Elektronendichte am Proton ist der diamagnetische Beitrag zur chemischen Verschiebung kleiner. Der entschirmende Einfluß des Substituenten bewirkt dadurch eine Niederfeldverschiebung der Resonanzsignale der Äthylprotonen.

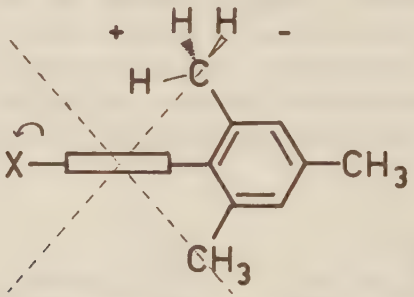


Abb.: 2.19. Substituenteneinfluß in Phenylmesitylenderivaten

In den Phenylmesitylenderivaten sind die Protonen der o,o' - CH_3 - Gruppen geringfügig näher beim Substituenten als die Methyl - C - atome. Durch die elektronenanziehende Wirkung des Substituenten werden dadurch die C - H - Bindungselektronen in den o,o' - CH_3 - Gruppen vom Methyl - C - atom zu den Methylprotonen verschoben. Auf Grund der höheren Elektronendichte ist der diamagnetische Beitrag zur chemischen Verschiebung größer, sodaß die Resonanz der o,o' - CH_3 - Protonen bei höherem Feld erfolgt.
Durch die Lage der Äthylprotonen im Niederfeldanisotropiekegel des Ringstromes wird die entschirmende Wirkung elektronenanziehender Substituenten verstärkt. Bei den o,o' - CH_3 - Protonen wird der Abschirmeffekt des Substituenten verstärkt, da diese Protonen im Hochfeldanisotropiekegel liegen.
Durch die elektronenanziehende Nitrogruppe wird beim Nitro-

phenylmesitylen das Resonanzsignal der o,o' - CH_3 - Protonen gegenüber Phenylmesitylen um 0,03 ppm nach höherem Feld verschoben. Bei elektronenliefernden Substituenten wie der NH_2 - Gruppe tritt der entgegengesetzte Effekt auf. Beim Aminomesitylen wird eine Niederfeldverschiebung um 0,02 ppm beobachtet.
In den Mesitylenderivaten liegen ähnliche Verhältnisse wie bei den Äthylbenzolen vor. Die Verminderung der Ladungsdichte im Phenylring bewirkt eine Tieffeldverschiebung der o,o' - CH_3 - Protonenresonanzsignale. Da sich auf die Resonanz der p - CH_3 - Protonen nur ein außerordentlich geringer Substituenteneinfluß bemerkbar macht, resultiert aus der Tieffeldverschiebung eine negative Aufspaltung $\Delta\tau$ der Mesitylenmethylprotonensignale.
Bei polaren Substituenten mit permanentem Dipolmoment kann einerseits das Potentialfeld des Dipols durch den Raum mit anderen elektrischen Ladungssystemen in Wechselwirkung treten oder die Elektronenverteilung im Phenylring verändern.

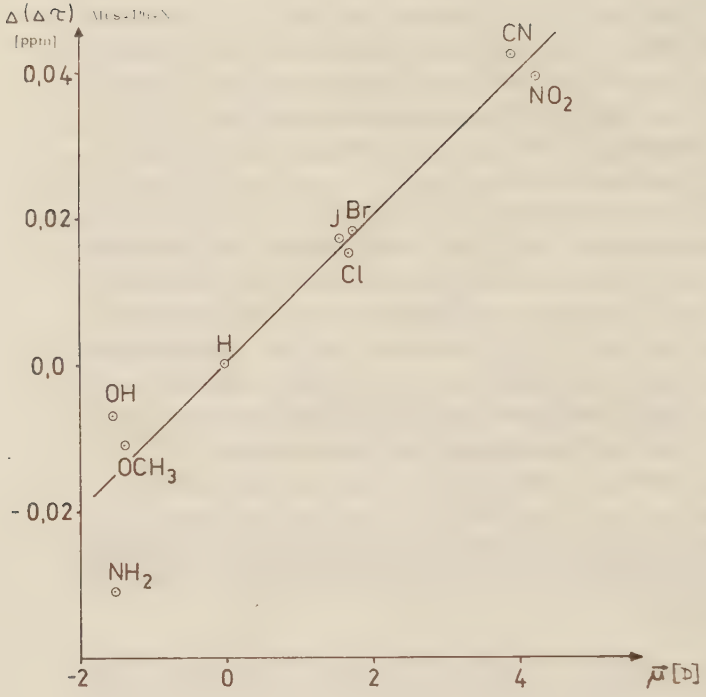


Abb.: 2.20 Abhängigkeit der Aufspaltung $\Delta(\Delta\tau)$ in Mes-Ph-X vom Dipolmoment μ entsprechend substituierter Benzolderivate.

Die Abhängigkeit der Aufspaltung $\Delta(\Delta\tau)$ vom Dipolmoment μ zeigt dasselbe Verhalten wie zwischen $\Delta(\Delta\tau)$ und σ_I, σ_p oder $\Delta(\Delta\tau)$ und $\Delta\varrho(\pi)$. Daraus resultiert eine Änderung der Ladungsdichte im Phenylring durch den Substituentendipol. Eine elektrostatische Wechselwirkung des Substituenten mit den o,o' - CH_3 - Protonen der Mesitylgruppe gilt somit als unwahrscheinlich.
Während bei den Mesitylenderivaten die Aufspaltung $\Delta\tau$ vom Dipolmoment μ des Substituenten unabhängig ist, besteht bei den Phenylmesitylenderivaten zwischen $\Delta(\Delta\tau)$ und μ die Beziehung

$$\Delta(\Delta\tau) = 0{,}01\ \mu \qquad (\text{ppm})$$

Die Protonenresonanzuntersuchungen ergaben beim unsubstituierten Phenylmesitylen eine Aufspaltung der Mesitylenmethylprotonensignale von $\Delta\tau$ = 0,31 ppm. Durch Einführung eines Substituenten in para - Stellung zur Mesitylgruppe ändert sich die Aufspaltung $\Delta\tau$ im Bereich zwischen 0,28 - 0,36 ppm. Die beobachtete Aufspaltung $\Delta\tau$ im Phenylmesitylen muß auf den Anisotropieeffekt des Ringstromes im Phenylring zurückgeführt werden. Die Abhängigkeit der Differenz $\Delta(\Delta\tau)$ zwischen der Aufspaltung im Phenylmesitylen und einem entsprechenden Derivat, von den Hammettschen Substituentenkonstanten σ, der Ladungsdichteänderung $\Delta\varrho$ in para - Stellung und dem Dipolmoment μ des Substituenten zeigt dagegen, daß die Resonanz der Methylprotonen außerdem durch Änderungen der Ladungsdichte beeinflußt wird. Die Aufspaltung $\Delta\tau$ und damit auch $\Delta(\Delta\tau)$ wird dabei linear mit abnehmender π - Elektronendichte im Phenylring größer. Elektronenanziehende Substituenten, die einen negativen induktiven und mesomeren Effekt ausüben, liefern deshalb große $\Delta\tau$ und $\Delta(\Delta\tau)$- Werte. Die Untersuchungen an den Phenylmesitylenderivaten bestätigen, daß wie bereits bei den Mesitylenderivaten erwähnt wurde, die Mesitylgruppe sich hervorragend zum Nachweis von Ringströmen und Ladungsdichteänderungen eignet.

3. Aromatische Systeme:

a) Annelierte Aromaten und Heteroaromaten

Nach London [37] wird in annelierten aromatischen Verbindungen in jedem Teilring des Moleküls voneinander unabhängig ein Ringstrom induziert. In Molekülen aus annelierten Phenylringen wie Naphthalin und Anthracen müßte in jedem Sechsring derselbe Ringstrom auftreten. Der Einfluß dieser Teilströme auf die Mesitylgruppe wird bei α - und β - Mesitylnaphthalin sowie Mesitylchinoxalin untersucht.

Tab.: 3.1. Chemische Verschiebung der Mesitylprotonen von annelierten aromatischen und heteroaromatischen Systemen. (τ - Werte in ppm)

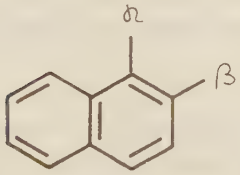
	$\tau_{o,o'-CH_3}$	τ_{m-H}	τ_{p-CH_3}	$\Delta\tau(o,o'-CH_3-p-CH_3)$ (cps)	(ppm)
40°C					
α-Mes-Naphthalin	8,13	3,04	7,62	30,5	0,508
β-Mes-Naphthalin	7,99	3,08	7,66	19,5	0,325
Mes-chinox.	7,94	3,11	7,69		0,25
Mes-chinox.salz [b]	7,74	2,74	7,54		0,212
9-Mes-anthr. [a]	8,28		7,54		0,78
-64°C					
α-Mes-Naphthalin	7,60	3,00	8,11	30,0	0,500
β-Mes-Naphthalin	7,94	3,00	7,59	19,9	0,332

a) M. Kuhr und H. Musso, Angew. Chem. 1969. 150
b) gemessen in CF_3COOH mit TMS als internem Standard

Im ^1H - NMR - Spektrum des unsubstituierten Naphthalins erscheinen zwei Signalgruppen. Die Resonanzsignale der Protonen in α - Stellung erscheinen bei tieferem Feld als

die der β - ständigen Protonen. In Bezug auf die Benzolprotonen erfolgt die Resonanz der α - und β - Protonen bei tieferem Feld. Diese zusätzliche chemische Verschiebung wird von verschiedenen Autoren auf den Einfluß des Ringstromes von benachbarten Phenylring zurückgeführt.

Tab.: 3.2.: Beitrag des Ringstromes zur chemischen Verschiebung der Naphthalinprotonen relativ zu Benzol (Verhältnis der chemischen Verschiebung der α - oder β - Protonen zur chemischen Verschiebung der Benzolprotonen, τ = 1,55 ppm)



α - Proton	β- Proton		
- 1,31	- 1,17	(HMO-Ber.)	107)
- 1,28	- 1,15	(SCF-Ber.)	107)
- 1,56	- 1,28	(ber. nach Waugh-Fessenden)	
- 1,43	- 1,16	(ber.)	39)
- 1,39	- 1,21	(ber.)	108)
- 1,34	- 1,12	(exp.)	107)
- 1,28	- 1,10	(exp.)	108)

Figeys [109] ermittelte aus der chemischen Verschiebung der Resonanzsignale die Ringstromintensität in den einzelnen Ringgliedern von Naphthalin und Anthracen.

Tab.: 3.3 Größe des Ringstromes bezogen auf Benzol (i_o = 1,0)

	i
A	1,079
A	1,059
B	1,274

Die Aussagen der Meßwerte in Tabelle 3.1. stimmen grundsätzlich mit denjenigen aus Tabelle 3.2. und 3.3. überein. Die größere Niederfeldverschiebung der Resonanzsignale in Naphthalin und Anthracen gegenüber Benzol muß auf den größeren Ringstrom zurückgeführt werden.
Würde die Resonanz der Protonen nur vom Ringstrom in den einzelnen Phenylringen beeinflußt, so dürfte im NMR - Spektrum von Naphthalin nur ein Protonensignal erscheinen.
Ein Einfluß benachbarter Ringströme ist sowohl in Tabelle 3.1. bei α- und β- Mesitylnaphthalin als auch in 3.2. bei Naphthalin zu erkennen.
Aus der Aufspaltung der Resonanzsignale für die o,o' - CH_3 - und p - CH_3 - Protonen kann der Ringstromeinfluß ermittelt werden.

Tab.: 3.4. Beitrag des Ringstromes zur chemischen Verschiebung, ermittelt aus der Aufspaltung der Methylprotonensignale der Mesitylgruppe; als Bezugssystem dient Phenylmesitylen ($\Delta\tau_o$ = 0,313 ppm)

Position	$\Delta\tau$	$\Delta(\Delta\tau) = \Delta\tau - \Delta\tau_o$	$\iota_{Ges} = \frac{\Delta\tau}{\Delta\tau_o}$	$\Delta\iota$
α	0,508	0,195	1,62	0,62
β	0,325	0,012	1,04	0,04

Da die p - CH_3 - Protonen der Mesitylgruppe durch den Ringstrom nicht beeinflußt werden, kann mit Hilfe der Haigh - Mallion - Tabellen aus der chemischen Verschiebung der o,o' - Methylprotonensignale der Ringstromeinfluß aus dem benachbarten Phenylring ermittelt werden.
Die Bestimmung der räumlichen Anordnung der o,o' - Methylprotonen erfolgt geometrisch.

Tab.: 3.5. Geometrische Lage der o,o' - CH_3 - Protonen in α - und β - Mesitylnaphthalin und Beitrag des Ringstromes des benachbarten Phenylringes zur Aufspaltung der Mesitylenmethylprotonensignale

	Lage der o,o'-CH_3-Protonen	$\Delta\tau$(ppm)
α-Mes-Naphthalin	H (2,12 | $\pm$ 1,67)	0,076
	H'(2,54 | $\pm$ 2,04)	0,051
β-Mes-Naphthalin	H (2,83 | $\pm$ 1,67)	< 0
	H'(3,42 | $\pm$ 2,04)	< 0

Bei Berücksichtigung des Ringstromeinflußes im Mesitylsubstituierten Phenylring mit $\Delta\tau$ = 0,14 bis 0,45 ppm folgt für die Aufspaltung der Mesitylenmethylprotonen in α - Mesitylnaphthalin $\Delta\tau$ = 0,191 bis 0,526 ppm. Durch den negativen Beitrag des benachbarten Phenylringes muß bei β - Mesitylnaphthalin die Aufspaltung $\Delta\tau$ kleiner 0,14 bis 0,45 ppm sein.
Bezogen auf die Aufspaltung $\Delta\tau$ im Phenylmesitylen wird für α - Mesitylnaphthalin ein Ringstromverhältnis von 1,62 und für β - Mesitylnaphthalin von 1,04 gefunden. Nach Haigh und Mallion entspricht der maximalen Aufspaltung $\Delta\tau$ = 0,526 ppm in α - Mesitylnaphthalin ein Ringstromverhältnis $i = \frac{\Delta\tau}{\Delta\tau_o} = 1,68$. Bemerkenswert erscheint, daß experimentell aus der Aufspaltung der Methylgruppensignale ein gleich großer Ringstromeffekt ermittelt wird als nach Haigh und Mallion.
Die große Differenz in den experimentell ermittelten $\Delta\tau$ - Werten für α - und β - Mesitylnaphthalin von 0,183 ppm beruht nicht ausschließlich auf dem unterschiedlichen Ringstromeinfluß. In α - Mesitylnaphthalin muß infolge des benachbarten Phenylringes eine annähernd senkrechte Anordnung der Mesitylgruppe zum Naphthalinring angenommen werden, während in β - Stellung die Mesitylgruppe wie bei den Phenylmesitylenderivaten eine mehr oder weniger große

Torsionsbewegung ausführen kann. Die $\Delta\tau$ - Werte von α- und β - Mesitylnaphthalin ermöglichen deshalb nicht den Einfluß des Ringstromes auf die α- und β- Position exakt zu bestimmen.
Werden in β- Mesitylnaphthalin die Atome C_1 und C_4 durch Stickstoff ersetzt, so erhält man Mesitylchinoxalin. Infolge der größeren Elektronegativität des Stickstoffs wird die π - Elektronendichte im Ring verringert. Entsprechend den Ergebnissen bei den Phenylmesitylenderivaten, müßte die Aufspaltung der Methylprotonensignale der Mesitylgruppe größer sein als in β- Mesitylnaphthalin. Die experimentell ermittelte Aufspaltung von $\Delta\tau$= 0,25 ppm ist dagegen um 0,075 ppm kleiner. Dies muß auf eine Beeinträchtigung der π - Elektronendelokalisation durch die Heteroatome zurückgeführt werden. Der Ringstrom in Mesitylchinoxalin beträgt 77 % bezogen auf β - Mesitylnaphthalin. ^{1}H - NMR - Messungen ergaben, daß bei Protonierung der Stickstoffatome eine weitere Verringerung um 11 % eintritt. Die geringere π - Elektronendichte, die durch die positiv geladenen Stickstoffatome hervorgerufen wird, sollte eigentlich eine größere Aufspaltung $\Delta\tau$ bewirken. Andererseits kann jedoch durch Protonierung der Heteroatome die π - Elektronendelokalisation noch mehr gestört werden, sodaß ein verminderter Ringstromeffekt auftritt.

b) γ - Mesitylpyridin:

Die heteroanaloge Verbindung zu Phenylmesitylen ist Mesitylpyridin. Durch Einführung des Stickstoffatoms wird die cyclische Delokalisation der π - Elektronen und damit auch die Aufspaltung $\Delta\tau$ der Methylprotonen der Mesitylgruppe beeinflußt.

Tab.: 3.6. Chemische Verschiebung der Mesitylprotonen in γ - Mesitylpyridin (τ - Werte in ppm)

40°C

	o,o'-CH_3	m-H	p-CH_3	(o,o'-CH_3-p-CH_3) (ppm)
Mes - Pyr.	7,58	1,96	7,46	0,122
Mes - Pyr.$^{(+)}$	7,48	1,46	7,37	0,110
		- 64°C		
Mes - Pyr.	7,52	1,74	7,25	0,267

Das elektronegativere Heteroatom verringert wie in Mesitylchinoxalin die π - Elektronendichte und behindert die Elektronendelokalisation. Beide Effekte wirken bezüglich der Aufspaltung der Methylprotonen einander entgegen. Die Aufspaltung $\Delta\tau$ = 0,122 ppm kann nur durch einen wesentlich kleineren Ringstrom hervorgerufen werden. Im Vergleich zu Benzol wird aus der Aufspaltung der Methylprotonensignale von Phenylmesitylen und γ - Mesitylpyridin ein Ringstrom von 0,44 i_{Benzol} gefunden. Der Einfluß der unterschiedlichen Elektronendichten ist hierin nicht berücksichtigt, da Elektronendichteänderungen sich viel geringer auswirken, wie eine Behinderung der π - Elektronendelokalisation. So ändert sich bei Protonierung des Stickstoffatoms der Wert von $\Delta\tau$ und damit der Ringstrom nur geringfügig. Auffallend ist bei γ - Mesitylpyridin der große Temperatureffekt von 0,145 ppm, der auf eine starke Torsionsbewegung der Mesitylgruppe hinweist.

4. Mesitylderivate vom Diphenylmethan- und Triphenylmethan - Typ

Der Substituenteneinfluß auf die Aufspaltung der Mesitylenmethylprotonensignale muß bei Substituenten, die eine Ladung tragen, besonders groß sein. Wichtig sind hierbei besonders induktiver und elektrischer Feldeffekt, während der mesomere Einfluß von der Art des Substituenten abhängt. Untersuchungen des Substituenteneinflußes von positiv geladenen Substituenten wurden an Carbeniumionen vom Diphenylmethan- und Triphenylmethan - Typ durchgeführt. Das Methyl - C - atom trägt in Diphenylmesitylmethylcarbinol (40), Diphenylmesitylmethan (41), Dimesitylmethylcarbinol (44) und Dimesitylmethan (45) außer der Mesitylgruppe noch weitere Substituenten. In 9 - Mesitylfluoren - 9 - ol (33), 9 - Mesitylfluoren (34), 10,10 - Dimethyl - 9 - hydroxy - 9 - mesityl - 9, 10 - dihydroanthracen (37) und 10,10 - Dimethyl - 9 - mesityl - 9,10 - dihydroanthracen (38) ist es Glied eines Ringsystems.
Die verhältnismäßig stabilen blauen und roten Carbeniumionen bilden sich in Trifluoressigsäure aus den Carbinolen.

Tab.: 4.1. Chemische Verschiebung der Mesitylenprotonen der Mesitylderivate vom Diphenylmethan- und Triphenylmethan - Typ (τ - Werte in ppm)

a) bei 40°C

	O-CH_3	O'-CH_3	m-CH_3	m'-CH_3	p-CH_3	Δ(O-CH_3-p-CH_3) (cps)	Δ(O-CH_3-p-CH_3) (ppm)	Δ(O'-CH_3-p-CH_3) (cps)	Δ(O'-CH_3-p-CH_3) (ppm)
(33)	7,05		3,04		7,76	42,4	-0,707		
		8,79		3,43	7,76			61,6	1,03
(34)	7,39		3,08		7,78	23,0	-0,383		
		8,92		3,43	7,78			68,0	1,13
(37)*	7,08		3,28		7,68	35,6	-0,593		
		8,66		3,28	7,68			59,6	0,99
(38)	8,66	8,66	3,10	3,10	7,67	59	0,985		
(40)	8,13	8,13	3,22		7,74	23,7	0,395		
(41)	7,84	7,84	3,17		7,74	6,0	0,100		
(44)	7,80	7,80	3,22		7,76	2,8	0,047		
(45)	7,90	7,90	3,23		7,74	9,2	0,153		

b) bei - 64°C

(33)	7,03		2,93		7,71	40,5	-0,675		
		8,77		3,30	7,71			63,8	1,06
(34)	7,36		3,08		7,74	23,0	-0,384		
		8,91		3,43	7,74			69,5	1,16
(37)	7,09		3,25		7,65	34,0	-0,566		
		8,64		2,93	7,65			59,6	0,99
(38)	8,59		3,03		7,62	58,0	0,968		
		8,66		3,03	7,62			62,5	1,04
(40	8,11	8,11	3,09		7,66	26,5	0,442		
(41)	7,82	7,82	3,06		7,69	8,0	0,133		
(44)	7,89	7,89	3,22		7,75	8,2	0,136		
(45)	7,87	7,87	3,12		7,71	10,4	0,173		

*) Spektrum wurde bei - 32°C aufgenommen

Tab.: 4.2. Chemische Verschiebung der Mesitylenprotonen bei den Carbeniumionen der Mesitylderivate vom Diphenylmethan- und Triphenylmethan - Typ. (τ - Werte in ppm)

	o,o'-CH_3	m-CH_3	p-CH_3	(o,o'-CH_3-p-CH_3) (cps)	(ppm)
(33)	7,49	3,16	7,54	- 3,0	- 0,05
(37)	8,02	2,72	7,46	34,0	0,567
(40)	8,10	2,67	7,44	40,6	0,677
(44)	7,46	2,66	7,42	2,7	0,045

Die Ursache der unterschiedlichen chemischen Verschiebung der Mesitylenprotonenresonanzsignale beruht in der sterischen Anordnung der Mesitylgruppe, die in (33) - (38) mit tetradischen sp^3 - hybridisiertem Methyl - C - atom aus der Molekülebene herausgehoben wird. Dadurch werden die o,o' - CH_3 und m,m' - Protonen durch die Ringströme der beide benachbarten Phenylringe unterschiedlich beeinflußt. Dies führt zu einer Aufspaltung der Resonanzsignale der o,o' - CH_3 und m,m' - Protonen. In den Carbeniumionen mit symmetrischer Anordnung der Mesitylgruppe bezüglich der Molekülebene, sind die o,o' - Methylgruppen und die m,m' - H - Atome äquivalent.
Die unterschiedliche Struktur der Derivate (33) - (45) und der entsprechenden Carbeniumionen erfordert, den Einfluß der positiven Ladung auf die chemische Verschiebung der Mesitylenmethylprotonensignale bei jeder Derivatgruppe, einzeln zu behandeln.

4.1. Dimesitylmethanderivate

Die geringe Aufspaltung der Mesitylenmethylprotonensignale in (44) und (45) zeigt, daß die Mesitylgruppen gegeneinander verdrillt sind. Da in (44) kein Anisotropieeffekt der OH - Gruppe durch Aufspaltung der o,o' - CH_3 und m,m' - Protonenresonanzsignale beobachtet wird, muß eine Rotation der Mesitylgruppen angenommen werden. Im Carbeniumion mit

sp^2 - hybridisiertem Methyl - C - Atom ist die sterische Hinderung verringert, sodaß weitgehend ungehinderte Rotation möglich ist [110].

Die Untersuchungen über den Einfluß des Substituenten auf die Aufspaltung der Methylprotonensignale in Mesitylenderivaten ergaben, daß ein Substituent mit positiver Ladung eine negative Aufspaltung $\Delta\tau$ hervorrufen muß. Die beobachtete positive Aufspaltung $\Delta\tau$ = 0,045 ppm kann nur so erklärt werden, daß dem induktiven und elektrischen Feldeffekt des positiv geladenen Methyl - C - Atoms der Ringstromeinfluß der benachbarten Mesitylgruppe entgegenwirkt.

4.2. Diphenylmesitylmethanderivate

Die sterischen Verhältnisse in den Diphenylmesitylmethanderivaten (40) und (41) bewirken eine Verdrillung der Phenylringe gegenüber der Mesitylgruppe um weniger als 90°, sodaß nur ein kleiner Ringstromeffekt beobachtet wird. Die Mesitylgruppe muß jedoch eine Rotationsbewegung durchführen, da beim Carbinol (40) keine Aufspaltung des o,o' - CH_3 - Protonenresonanzsignals beobachtet wird.

Im Carbeniumion sind die beiden Phenylringe in einer Ebene senkrecht zur Molekülebene des Mesitylens angeordnet. Die beiden Phenylringe leisten dann zur beobachteten Aufspaltung der Mesitylenmethylprotonensignale von 0,677 ppm einen Beitrag wie in α - Mesitylnaphthalin von jeweils $\Delta\tau$ = 0,195 ppm. Durch den Einfluß der positiven Ladung des Methyl - C - Atoms wird somit eine Aufspaltung von $\Delta\tau$ = 0,287 ppm hervorgerufen.

Da im Carbeniumion die sterische Hinderung gegenüber (40) und (41) geringer ist, können die Substituenten ungehindert rotieren. Die Erklärung der Aufspaltung der Mesitylenmethylprotonensignale unter Annahme starr angeordneter Substituenten entspricht sicher nicht den wirklichen Verhältnissen im Molekül. Bei einer angenommenen Verdrillung zwischen den Phenylringen und der Mesitylgruppe um 90° beeinflußt

der Ringstrom der beiden Phenylringe die Resonanz der o,o' - CH_3 - Protonen am stärksten. Bei abnehmendem Torsionswinkel wird der Einfluß des Ringstromes kleiner und bei gleicher Aufspaltung der Mesitylenmethylprotonensignale, derjenige des positiv geladenen Substituenten größer.

4.3. 10,10 - Dimethyl - 9,10 - dihydroanthracenderivate

In den 10,10 - Dimethyl - 9,10 - dihydroanthracenderivate (37) und (38) mit sp^3 - hybridisierten C - atomen in 9 - und 10 - Stellung hat der Cyclohexadien - 1,4 - Ring nach Brinkmann [111] Bootform. Die H - atome in 4 - und 5 - Stellung verhindern eine Drehbewegung der pseudoäquatorial ständigen Mesitylgruppe, sodaß die o,o' - CH_3 - und m,m' - Protonen infolge der nichtplanaren Molekülstruktur chemisch nicht äquivalent sind.

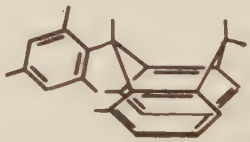


Abb.: 4.1. Sterische Anordnung der Mesitylgruppe in den 10,10 - Dimethyl - 9,10 - dihydroanthracenderivaten.

Die im Bereich zwischen den Phenylringen angeordneten o' - CH_3 - Protonen werden durch das Magnetfeld der Ringströme in den benachbarten Phenylringen abgeschirmt. Ihre Resonanz findet deshalb bei größerer äußerer Magnetfeldstärke statt. Die o - CH_3 - Protonen liegen in der Ebene der Phenylringe und ihre Resonanzsignale werden wie die der aromat-

ischen Protonen nach tiefem Feld verschoben. Die O - CH_3 - Protonen im Carbinol (37) unterliegen außerdem noch dem Anisotropie- und elektrischen Feldeffekt der benachbarten OH - Gruppe.
Beim Kohlenwasserstoff (38) erscheint im NMR - Spektrum für die o,o' - CH_3 - Protonen nur ein einziges Resonanzsignal. Dies muß auf eine Flippbewegung des Dihydroanthracengerüstes zurückgeführt werden.
Die m,m' - Protonen unterliegen keinem Ringstromeinfluß. Somit erfolgt keine Aufspaltung des m,m' - Protonenresonanzsignales.
Bei Überführung des Carbinols in das Carbeniumion wird das Dihydroanthracenringsystem durch sp^2 - Hybridisierung des C - 9 - atoms weitgehend planar und die Protonen der senkrecht zur Molekülebene des Dihydroanthracenringes angeordneten Mesitylgruppe dadurch chemisch äquivalent. Bei Berücksichtigung des Ringstromeinflußes der beiden Phenylringe kann der Beitrag der positiven Ladung zur Aufspaltung $\Delta\tau$ der Mesitylenmethylprotonensignale ermittelt werden. Der Ringstrombeitrag der Phenylringe zum $\Delta\tau$ wird aus 9 - Mesitylanthracen oder α- Mesitylnaphthalin bestimmt.

Tab.: 4.3. Beitrag der positiven Ladung zur Aufspaltung der Methylprotonensignale (τ - Werte in ppm)

	$\Delta\tau_{Ges}$	$\Delta\tau_{Ring}$	$\Delta\tau_{pos.Lad.}$
9-Mes-anthracen	0,78	0,233	0,100
α-Mes-naphthalin	0,508	0,195	0,177

Beim Carboniumion von 10,10 - Dimethyl - 9,10 - dihydroanthracen ergibt sich somit ein Einfluß der positiven Ladung auf $\Delta\tau$ je nach Bezugssystem von 0,100 ppm oder 0,177 ppm.

4.4. 9 - Mesitylfluorenderivate

Bei den 9 - Mesitylfluorenderivaten liegen ähnliche Ver-

hältnisse vor wie in den 9,10 - Dihydroanthracenderivaten. Nach Chandross [112] ist die Mesitylgruppe in einer Ebene senkrecht zur Molekülebene des Fluorensystems angeordnet. Durch das sp^3 - hybridisierte C - 9 - Atom wird die Mesitylgruppe um 55^o aus der Fluoren - Molekülebene herausgehoben.

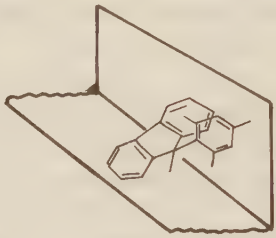


Abb.: 4.2. Sterische Anordnung der Mesitylgruppe in 9 - Mesitylfluorenderivaten

Die sterische Wechselwirkung der o,o' - CH_3 - Gruppen mit den Protonen in 1 - und 8 - Stellung des Fluorens verhindert eine Rotation der Mesitylgruppe. Die o,o' - CH_3 - und m,m' - Mesitylenprotonen werden durch das magnetisch anisotrope Fluorensystem unterschiedlich beeinflußt. Die oberhalb der Fluorenmolekülebene liegenden o,o' - CH_3 - Protonen werden durch den Ringstrom der beiden Phenylringe abgeschirmt. Ihr Resonanzsignal wird deshalb nach höherem Feld verschoben. Das Resonanzsignal der in der Molekülebene angeordneten o,o' - CH_3 - Protonen wird nach tiefem Feld verschoben. Die p - CH_3 - Protonen unterliegen keinem Einfluß des Fluorensystems.
Im Carbinol (33) wirkt sich auf die chemische Verschiebung des o,o' - CH_3 - Protonenresonanzsignals noch ein Anisotropieeffekt und elektrischer Feldeffekt der OH - Gruppe aus.

In Trifluoressigsäure bildet sich aus dem Carbinol (33) das entsprechende Carbeniumion mit sp^2 - hybridisiertem C - 9 - atom. In der nun symetrisch zum planaren Fluorensystem angeordneten Mesitylgruppe sind die o,o' - CH_3 - und m,m' - Protonen chemisch äquivalent.
Das Fluorenylkation mit 12 π - Elektronen kann mit Biphenylen verglichen werden. In den beiden Phenylringen mit 6 π - Elektronen treten diamagnetische Ringströme auf, während im mittleren Ring mit 4 π - Elektronen wie beim Biphenylen [113] ein paramagnetischer Ringstromeffekt erwartet wird.
Bei gleichem Einfluß der positiven Ladung im Fluorenylkation auf die Aufspaltung $\Delta\tau$ der Mesitylenmethylprotonensignale wie im Carbeniumion von 10,10 - Dimethyl - 9 - mesitylanthracen kann der paramagnetische Ringstromeffekt $\Delta\tau_{para}$ bestimmt werden.

$$\Delta\tau_{para} = \Delta\tau_{exp.} - \Delta\tau_{dia\text{-}Ring} - \Delta\tau_{dia\text{-}pos.\ Ladg.}$$

wobei $\Delta\tau_{dia\text{-}Ring}$ der diamagnetische Beitrag der beiden Phenylringe ist. $\Delta\tau_{dia\text{-}Ring}$ kann aus der Aufspaltung der Mesitylenmethylprotonensignale in 9 - Mesitylanthracen oder α - Mesitylnaphthalin bestimmt werden.
$\Delta\tau_{dia\text{-}pos.\ Ladg.}$ ist der Beitrag der positiven Ladung
$\Delta\tau_{exp.}$ ist die experimentell beobachtete Aufspaltung

Tab.: 4.4. Paramagnetischer Ringstromeffekt $\Delta\tau_{para}$ beim 9 - Mesitylfluorenylkation. Der diamagnetische Beitrag $\Delta\tau_{dia\text{-}Ring}$ der beiden Phenylringe wird aus
a) 9 - Mesitylanthracen
b) α - Mesitylnaphthalin bestimmt.
(τ - Werte in ppm)

	$\Delta\tau_{dia\text{-}Ring}$	$\Delta\tau_{dia\text{-}pos.Ladg.}$	$\Delta\tau_{exp.}$	$\Delta\tau_{para}$
a) 9 -Mes-anthracen	0,466	0,100	- 0,045	- 0,611
b) α-Mes-naphthalin	0,390	0,177	- 0,045	- 0,612

Der paramagnetische Ringstromeffekt $\Delta\tau_{para}$ = - 0,611 ppm im mittleren Ring des 9 - Mesitylfluorenylkations wirkt den diamagnetischen Beiträgen $\Delta\tau_{dia\text{-}Ring}$ und $\Delta\tau_{dia\text{-}pos.}$ Ladg der Phenylringe und der positiven Ladung entgegen. Im ^1H - NMR - Spektrum wird deshalb nur eine geringe Aufspaltung $\Delta\tau$ der Mesitylenmethylprotonensignale von - 0,045 ppm beobachtet.

IV. ^{13}C - Resonanzuntersuchungen

Die ^{1}H - NMR - Untersuchungen zeigten, daß die Mesitylgruppe zum Nachweis von Ladungsdichteänderungen und Anisotropieeffekten geeignet ist. Im folgenden nun wird der Einfluß des Substituenten und des Ringstromes auf die chemische Verschiebung der Resonanzsignale der Methyl - C - atome in den ^{13}C - Spektren der Mesitylen - und Phenylmesitylenderivate untersucht.

1. Mesitylenderivate

Die ^{13}C - Resonanzsignale in den Mesitylen- und Phenylmesitylenderivaten wurden analog der chemischen Verschiebung in den Benzolderivaten zugeordnet.

Tab.: 1.1. Chemische Verschiebung der ^{13}C - Resonanzsignale von Benzolderivaten (Angabe in ppm negativ gegen TMS)

Substituent	C_1	C_2, C_6	C_3, C_5	C_4	Lit.
- F	-163,8	-114,6	-130,3	-124,3	114
- OH [a]	-155,6	-116,1	-130,5	-120,8	115
- OCH_3 [b]	-158,9	-113,2	-128,7	-119,8	116
- NO_2	-148,3	-123,4	-129,5	-134,7	82
- NH_2	-147,9	-116,3	-130,0	-119,2	82
- COOH	-130,6	-130,0	-128?5	-133,6	117
- $COOCH_3$ [b]	-130,0	-128,2	-128,2	-132,2	118
- CN [b]	-109,7	-130,1	-127,2	-130,1	119
- Cl	-135,1	-128,9	-129,7	-126,7	82
- Br	- 123,3	-132,0	-130,9	-127,7	82
- J [c]	- 96,7	-138,9	-131,6	-129,7	120

a) in C_6H_{12} gemessen

b) im Original CS_2 als Standard gemessen; τ_{CS_2} = - 192,8 ppm gegen TMS

c) im Original gegen CS_2 als Standard gemessen;
τ_{CS_2} = - 193,7 ppm gegen TMS

Tab.: 1.2. Chemische Verschiebung der ^{13}C - Resonanzsignale von Mesitylenderivaten (Angabe der τ - Werte in ppm negativ gegen TMS)

Substituent X	C_1	C_2, C_6	C_3, C_5	C_4	o,o'-$^{13}CH_3$	p-$^{13}CH_3$
- F	163,6	123,5	129,3	132,6	14,4	20,5
	152,9	124,3	129,5	132,3	14,6	
- OH	149,9	129,2	129,4	123,1	15,6	20,4
- OCH_3	155,2	130,3	129,6	127,0	15,9	20,6
		132,3				
- NO_2	150		129,5	140,5	17,4	20,9
- NH_2	140,4	121,6	128,9	126,7	17,4	20,4
- COOH	129,4	136,2	128,8	140,1	20,3	21,5
- $COOCH_3$	131,2	139,2	128,6	135,3	14,9	21,0
- CN	110,5	141,9	128,3	142,9	20,6	21,6
	110,8	142,3	128,8	143,4	20,1	21,1
- Cl	137,6	135,7	129,4	127,1	20,5	20,7
- H	127,1	137,5	127,1	137,5	21,2	21,2
	127,0	137,2	127,0	137,2	21,2	21,2
- Br	124,3	137,8	128,9	136,1	23,6	20,7
			129,2			
- J	104,2	141,5	127,9	137,0	29,5	20,6
	105,4	141,3	128,4	137,6	30,2	21,6

Tab. 1.3. Aufspaltung der ^{13}C - Methylgruppensignale von Mesitylenderivaten ($\Delta\tau$ in ppm)

Substituent X	(o,o' - $^{13}CH_3$ - p - $^{13}CH_3$)
- F	6,1
- OH	4,8
- OCH_3	4,7
- NO_2	3,5
- NH_2	3,0
- COOH	1,2
- $COOCH_2$	1,1
- CN	1,0
- Cl	0,2
- H	0
- Br	- 2,9
- J	- 8,9

p - Methyl - C - atome:

Die chemische Verschiebung der Resonanzsignale der p - Methylgruppen - C - atome liegt im Bereich zwischen τ = - 20,5 und - 21,6 ppm. Die geringe Streuung von 1,1 ppm zeigt, daß sich wie bei der Protonenresonanz nur in p - Stellung ein sehr geringer Substituenteneinfluß bemerkbar macht.

o,o' - Methyl - C - atome:

Die Resonanz der o,o' - Methyl - C - atome findet zwischen τ = - 14,4 und - 29,5 ppm statt. Hier ist deutlich ein Einfluß des Substituenten auf die chemische Verschiebung der o,o' - Methyl - C - resonanzsignale zu erkennen. Wie die Aufspaltung der Mesitylenmethylprotonensignale erfolgt auch eine Aufspaltung der ^{13}C - Methylgruppensignale um $\Delta\tau$ = 6,1 bis - 8,9 ppm. Es werden also wie in der Protonenresonanz sowohl positive als auch negative Aufspaltungen $\Delta\tau$ beobachtet.

2. Phenylmesitylenderivate:

Günther [13] beobachtete an überbrückten (14) - Annulenen und Levin [124] an (12) - Paracyclophan im ^{13}C - Resonanzspektrum einen diamagnetischen Ringstromeinfluß. Danach müßte auch in den Phenylmesitylenderivaten und im Bimesitylen die Mesitylmethyl - C - atome einem Ringstromeinfluß unterliegen.

Tab.: 2.1. Chemische Verschiebung der ^{13}C - Resonanzsignale der Phenylmesitylenderivate (14) - (24). (Angabe der τ - Werte in ppm; negativ gegen TMS)

Substituent	C_1	C_2, C_6	C_3, C_5	C_4	C_7	C_8, C_{12}
- OCH_3	-158,3	-113,8	-130,2	-135,0	-138,8	-136,3
- NH_2	-144,8	-115,1	-130,1	-131,2	-139,2	-136,5
- OH	-153,9	-115,5	-130,6	-133,7	-138,6	-136,4
- Cl	-137,0	-128,2	-130,8	-139,6	-137,0	-138,9
- F	-137,8	-114,8	-131,0	-137,8	-137,1	-136,1
		-115,8	-130,7			
- Br	-120,6	-131,6	-131,1	-140,1	-137,8	-135,6
- CN	-110,3	-132,3	-130,4	-146,4	-137,5	-135,2
- COOH	-127,8	-129,7	-130,4	-147,4	-137,9	-135,4
- $COOCH_3$		-129,5	-129,8	-146,4	-138,1	-135,4
- NO_2	-148,1	-123,2	-130,0	-146,8	-137,2	-134,8
Mes-Mes	-135,5	-128,2	-138,1	-137,1	-137,1	-136,1

	C_9, C_{11}	C_{10}	o,o'-CH_3	p-CH_3	C-Subst.
- OCH_3	-128,1	-133,4	- 20,7	- 20,9	54,9
- NH_2	-128,0	-136,1	- 20,8	- 21,0	-
- OH	-128,1	-133,7	- 20,7	- 21,0	-
- Cl	-128,7	-132,6	- 20,7	- 21,0	-
- F	-128,1	-136,8	- 20,6	- 21,0	-
- Br	-128,2	-136,8	- 20,6	- 21,0	-
- CN	-128,5	-137,2	- 20,6	- 21,0	118,8
- COOH	-128,3	-137,1	- 20,6	- 21,0	172,4
- $COOCH_3$	-128,3	-136,9	- 20,6	- 21,0	51,9
- NO_2	-128,0		- 20,1	- 20,5	-
Mes-Mes	-128,2	-135,5	- 19,9	- 21,2	-

Tab.: 2.2. Aufspaltung der ^{13}C - Methylgruppensignale in den Phenylmesitylenderivaten ($\Delta\tau$ - Werte in ppm)

Substituent	$\Delta\tau$ (o,o'-^{13}C - p -^{13}C)
- OCH_3	0,2
- NH_2	0,2
- OH	0,3
- Cl	0,3
- F	0,4
- Br	0,4
- CN	0,4
- COOH	0,4
- $COOCH_3$	0,4
- NO_2	0,4

Überraschenderweise wird bei den ^{13}C - Spektren der Phenylmesitylenderivate eine Aufspaltung der Resonanzsignale der Methyl - C - atome von nur $\Delta\tau$ = 0,2 - 0,4 ppm gefunden. $\Delta\tau$ wird dabei mit zunehmender Elektronenanziehung des Substituenten geringfügig um maximal $\Delta\tau$ = 0,2 ppm größer.
Die ^{13}C - Untersuchungen ergeben, daß die Resonanz der Mesitylenmethyl - C - atome durch den Substituenten beeinflußt wird, ein Ringstromeinfluß in den Phenylmesitylenderivaten konnte jedoch nicht beobachtet werden.

C Experimenteller Teil

1. Allgemeines

IR-Spektren:

Die IR-Spektren wurden bei Festsubstanzen als KBr-Preßlinge und bei Flüssigkeiten in Reinsubstanz mit dem Spektrophotometer 21 und 221 von Perkin Elmer aufgenommen.

UV-Spektren:

Die UV-Spektren wurden am Gerät Cary 15 von Varian aufgenommen. Als Lösungsmittel wurden iso-Oktan und Methanol verwendet.

MS-Spektren:

Die MS-Spektren wurden am Gerät MS 9 von AEI aufgenommen. Sie werden als Strichspektren abgebildet.

^{1}H-NMR-Spektren:

Die ^{1}H-NMR-Spektren wurden mit einem Varian A 60 A aufgenommen. Als Lösungsmittel dienten, sofern nicht etwas anders angegeben ist, $CDCl_3$ mit TMS als internem Standard. Die Carboniumionen wurden in CF_3COOH mit TMS und in H_2SO_4 mit $(CH_3)_4NCl$ als internem Standard[125] aufgenommen. Bei der Temperaturmessung wurde die Temperatur mit Hilfe der Methanolkapillare nach Van Geet[126] bestimmt. Alle Angaben erfolgen in der τ - Skala.
Abkürzungen: m - Multiplett, q - Quartett, S - Singulett

PFT - ^{13}C - Spektren:

Die ^{13}C - Spektren wurden an einem Bruker HFX-90- Multi-

kernspektrometer (22,63 MHz) aufgenommen. Die Akkumulation der Spektren erfolgte mit dem Time - Average - Gerät 1074 der Firma Fabri-Tek. Die Fourier-Transformation wurde mit dem Computer PDP8-I der Firma Digital durchgeführt. Als Lösungsmittel und Locksignal wurde $CDCl_3$ mit TMS als interner Standard verwendet. Die Temperatur bei der Messung betrug 27°C. Die Angaben der chemischen Verschiebungen erfolgen in ppm negativ gegen TMS.

Siedepunkte:

Die angegebenen Siedepunkte sind nicht korrigiert.

Schmelzpunkte:

Die Schmelzpunkte wurden mit Hilfe eines Büchi-Schmelzpunktapparates nach Dr. Tottoli bestimmt. Sie sind nicht korrigiert.

Elementaranalysen:

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Chem. Instituts von Herrn Wurmstich an einem Perkin Elmer 240 Elemental Analyzer durchgeführt. Dieses ist eine vollautomatische Anlage zur gleichzeitigen Bestimmung von C,H und N in organischen Verbindungen unter Verwendung einer selbstintegrierenden Wärmeleitfähigkeitsmeßmethodik.

Dünnschichtchromatographie:

Für die dünnschichtchromatographischen Untersuchungen wurden von Merck Fertigplatten Kieselgel 60 F 254 verwendet. Zur optischen Untersuchung diente die Universal UV-Lampe von Camag.

Als Fließmittel wurden verwendet
a) Benzol
b) Benzol/Äthanol (1 : 1)
c) Benzol/Petroläther (60-90) (4 : 3)
d) n-Hexan
e) n-Hexan/Benzol (10 : 1)

Chemikalien:

Außer den in der Chemikalienausgabe des Instituts erhältlichen Grundchemikalien wurden noch folgende Chemikalien und Lösungsmittel angewendet.

Aluminiumoxid aktiv basisch (Aktivitätsstufe I)-Merck
Anilinhydrochlorid (99,5%)-Riedel de Haen AG
Benzol reinst-Merck
p-Bromanilin zur Synthese (99%)-Merck Schuchardt
Deuterochloroform 99,8% D- Merck Sharp & Dohme
p-Fluoranilin zur Synthese (98%)-Merck Schuchardt
Fluorenon zur Synthese-Merck
n-Hexan rein - Merck
n-Heptan zur Synthese - Merck Schuchardt
Kieselgel 60 (Korngröße 0,063 - 0,2 mm) - Merck
Methanol reinst - Merck
p-Methoxyanilin
Pyridin P.A. - I.T. Baker Chemicals
Piperidin gereinigt - Merck
Trifluoressigsäure für die Spektroskopie - Merck

2. Darstellung der Mesitylenderivate

2.1. 2,4,6-Trimethylnitrobenzol (Nitromesitylen) (2)
(MG 165,2)

Wird durch Nitrierung von Mesitylen [125] mit konz. Salpetersäure in Eisessig erhalten.

Ausbeute: 14,2% d.Th.
Fp. : 42,5°C Lit.-Fp. [128]: 41°C
Rf. : 0,85 (a)
NMR : S 3,23 (2 H), S 7,74 (3 H), S 7,76 (6 H)
IR : - N = O - Val. schw. bei 1524 cm^{-1}

2.2. 2,4,6-Trimethylanilin (Aminomesitylen) (3) (MG 135,2)

Analog [129] wird Nitromesitylen (2) mit Raney-Nickel bei 100 atm. Wasserstoffdruck zum Amin (3) reduziert.

Ausbeute : 92,9% d.Th.
Kp. : 100°C/11 Torr Lit.-Kp. [130]: 229-230°C
NMR : S 3,42 (2 H), S 6,77 (2 H), S 7,85 (3 H)
S 7,96 (6 H)
IR : - NH - Val. schw. bei 3300 cm^{-1}

2.3. 2,4,6-Trimethylfluorbenzol (Fluorbenzol) (4)
(MG 138,2)

Entsprechend [131] wird (3) diazotiert und nach Baltz - Schiemann zu (4) umgesetzt.

Ausbeute : 35,6 % d.Th.
Kp. : 54°C/11 Torr Lit.-Kp. [132]: 171-172°C
NMR : S 3,20 (2 H), S 7,79 (9 H)

2.4. 2,4,6-Trimethylchlorbenzol (Chlormesitylen) (5)
(MG 154,6)

Durch Sandmeyer-Reaktion nach der Rahmenvorschrift [133] läßt sich das Diazoniumsalz von (3) in (5) überführen.

Ausbeute : 22,1% d.Th.
Kp. : 82°C/11 Torr Lit.-Kp.[134]: 204-206°C
NMR : S 3,32 (2 H), S 7,73 (6 H), S 7,84 (3 H)

2.5. 2,4,6-Trimethylbenzonitril (Cyanomesitylen) (6)
(MG 145,2)

Wie in 2.4. kann das Diazoniumsalz von (3) nach Sandmeyer[135] zu (6) umgesetzt werden.
Ausbeute : 18% d.Th.
Fp. : 49°C Lit.-Fp.: 55°C
Rf.: 0,712 (a)
NMR: S 3,22 (2 H), S 7,58 (6 H), S 7,73 (3 H)
IR : - CN - Val. schw. bei 2230 cm^{-1}

2.6. 2,4,6-Trimethylphenol (Mesitol) (7) (MG 136,2)

Verkochen der Diazoniumsalzlösung[136] von (3) führt zu (7).
Ausbeute : 49,7 % d.Th.
Fp. : 73°C Lit.-Fp.: 68-69°C
Rf. : 0,923 (b)
NMR : S 3,38 (2 H), S 5,79 (1 H), S 7,86 (9 H)
IR : - OH - Val. schw. bei 3385 cm^{-1}

2.7. 2,4,6-Trimethylanisol (Mesitolmethyläther) (8)
(MG 150,21)

Wird durch Methylierung des Kaliumsalzes des Phenols (7) mit Dimethylsulfat dargestellt [136].
Ausbeute : 59% d.Th.
Kp. : 83°C/10 Torr Lit.-Kp.: 200-203°C
NMR : S 3,36 (2 H), S 4,42 (3 H), S 7,80 (9 H)

2.8. 2,4,6-Trimethyljodbenzol (Jodmesitylen) (9) (MG 246,08)

Die Jodierung von Mesitylen [137] gelingt durch Rückflußkochen mit Jod und konz. Salpetersäure.

Ausbeute: 27,6 %
Fp. : 30°C Lit.-Fp.[132]: 30,5°C
Rf.:
NMR: S 3,34 (2 H), S 7,66 (6 H), S 7,86 (3 H)

2.9. 2,4,6-Trimethylbrombenzol (Brommesitylen) (10) (MG 199,09)

Durch katalytische Bromierung von Mesitylen mit Eisenpulver als Katalysator wird in guter Ausbeute (10) erhalten [133].

Ausbeute : 76% d.Th.
Kp. : 106°C/16 Torr Lit.-Kp.: 105°C/14 Torr
NMR : S 3,33 (2 H), S 7,70 (6 H), S 7,85 (3 H)

2.10. 2,4,6-Trimethylbenzoesäure (Mesitylsäure) (10) (MG 164,20)

Die Umsetzung der Grignardverbindung von Brommesitylen (9) mit festem Kohlendioxid und nachfolgender Hydrolyse führt zu (10)[138].

Ausbeute : 78,8% d.Th. Lit.-ausbeute: 55-61% d.Th.
Fp. : 150°C Lit.-Fp. : 150-152°C
Rf. : 0,69 (b)
NMR : S - 1,32 (1 H), S 3,11 (2 H), S 7,56 (6 H),
s 7,70 (3 H)
IR : - C=O - Val. schw. bei 1686 cm^{-1}

2.11. 2,4,6-Trimethylbenzoesäurechlorid [138] (Mesitoylchlorid) (12) (MG 182)

0,5 Mol (82 g) Mesitylsäure (10) werden mit 0,8 Mol (94,4 g) Thionylchlorid versetzt und solange unter Rühren auf 40-50°C

erwärmt, bis sich kein SO_2 mehr entwickelt. Das überschüssige Thionylchlorid wird über eine Vigreuxkolonne unter Normaldruck abdestilliert und der Destillationsrückstand über eine 50 cm-Drehbandkolonne im Hochvakuum fraktioniert.

Ausbeute: 67,1 g (73,7% d.Th.) Lit.-ausbeute: 90-97% d.Th.
Kp. : 93°C/3 Torr Lit.-Kp.: 143-146°C/60 Torr
NMR : S 3,19 (2 H), S 7,68 (6 H), S 7,75 (3 H)
IR : - C=O - Val. schw. bei 1614 cm^{-1}

2.12. 2,4,6-Trimethylbenzoesäuremethylester (Mesitylsäuremethylester) (13) (MG 178,22)

Analog [133] wird durch Rückflußkochen von 0,1 Mol (18,2 g) (12) mit 50 ml absolutem Methanol und 0,5 ml konz. Schwefelsäure der Ester (13) dargestellt.

Ausbeute : 14,3 g (80,3% d.Th.)
Kp.: 93°C/0,36 Torr Lit.-Kp.[139]: 241-242°C
NMR: S 3,32 (2 H), S 6,23 (3 H), S 7,77 (6 H), S 7,80 (3 H)
IR : - C=O - Val. schw. bei 1730 cm^{-1}

3. Darstellung der Phenylmesitylenderivate:

3.1. 2,4,6-Trimethylbiphenyl (Phenylmesitylen)[140] (14)

In einem 300 ml-Erlenmeyerkolben werden 0,1 Mol (12,9 g) Anilinhydrochlorid in 25 ml conc. HCl und 30 ml H_2O suspendiert. Unter Eiskühlung und intensivem Rühren tropft man langsam eine Lösung von 6,9 g $NaNO_2$ in 40 ml H_2O hinzu. Die Diazoniumsalzlösung wird filtriert und innerhalb 60 min. bei 0°C zu einem Gemisch aus 150 ml Mesitylen und 55 ml 40 % ige NaOH-Lösung zugetropft. Das sich dunkelbraun färbende Reaktionsgemisch wird noch weitere 5 Stunden bei 0°C und anschließend 3 Stunden bei 25°C gerührt. Nach beendeter Reaktion wird mit 20 % iger HCl angesäuert und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird mit 150 ml Äther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mehrmals mit 10 % iger NaOH-Lösung und H_2O gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Äthers und des überschüssigen Mesitylens wird der Rückstand im Vakuum über eine 20 cm Vigreuxkolonne destilliert. Nach einem kleinen Vorlauf von Mesitylen geht bei 153 - 159°C/24 Torr ein gelb bis orange gefärbtes Öl über, während ein schwarzer, hochviskoser Anteil im Destillationskolben zurück bleibt. Das Destillat wurde säulenchromatographisch gereinigt.

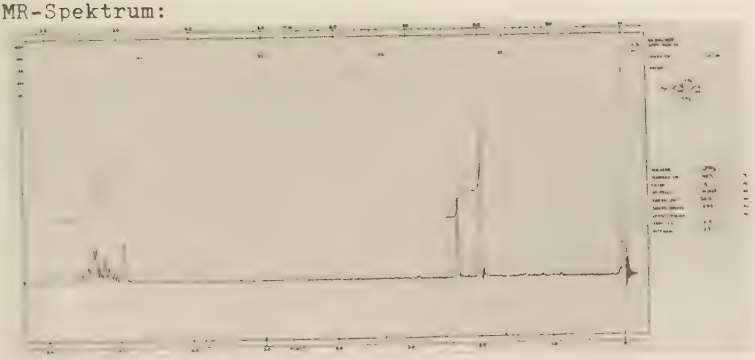
Säulenlänge: 40 cm Adsorbens : Kieselgel 60
Fließmittel: Benzol/Petroläther (60° - 90°) im Verhältnis 1 : 1

Bei der Eluierung des Destillats erhält man als erstes eine farblose Fraktion, aus der (14) als schwach gelb gefärbtes Öl neben Diphenyl durch Destillation isoliert wird. Die beiden weiteren gelben Fraktionen wurden nicht näher untersucht.

Ausbeute: 2,9 g (14,6 % d. Th.) Lit.-ausbeute: 10-15 % d. Th.
Kp.: 159 - 161°C/26 Torr Lit.-Kp.: 275 -277°C
Rf.: 0,75 (c)

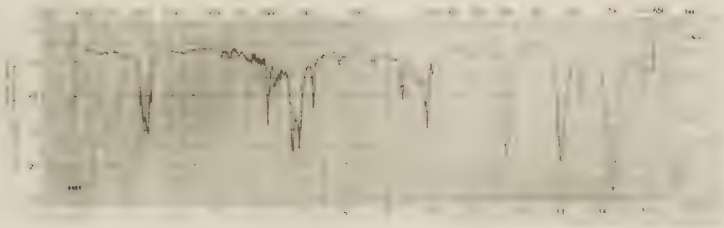
$C_{15}H_{16}$ (196,3) Ber. C 91,78 H 8,22
Gef. C 91,63 H 8,29

NMR-Spektrum:

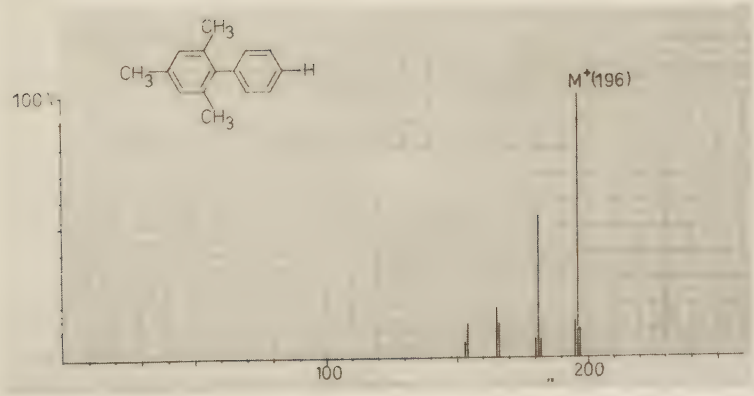


m 2,68 (5 H) , S 3,07 (2H) , S 7,68 (3 H) , S 7,99 (6 H)

IR-Spektrum:



MS-Spektrum:



3.2. 1-Mesityl-4-nitrobenzol (15)

In Analogie zu[141], werden in einem 500 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Tropftrichter 0,1 Mol (13,8 g) p-Nitroanilin in 50 ml 20 % iger HCl suspendiert und wie in 3.1. diazotiert. Die nicht abfiltrierte Diazoniumsalzlösung wird mit 200 ml Mesitylen versetzt und dann innerhalb 3 Stunden bei 0 - 5°C eine Lösung von 0,12 Mol (16,3 g) Natriumacetat. 3 H_2O in 40 ml H_2O zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird nun 48 Stunden bei 20°C gerührt, von festen Bestandteilen abfiltriert, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 150 ml Äther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mehrmals mit H_2O gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Äthers und Mesitylens erhält man als Rückstand ein dunkelbraunes Öl, das im Hochvakuum über eine 10 cm Vigreux-Kolonne destilliert wird. Nicht umgesetztes p-Nitroanilin geht als farblose Flüssigkeit in Vorlauf über. (15) destilliert als goldgelbes Öl, welches teilweise im Kühler erstarrt. Bei der Kristallisation des Destillats aus Äthanol erhält man feine weiße Nadeln.

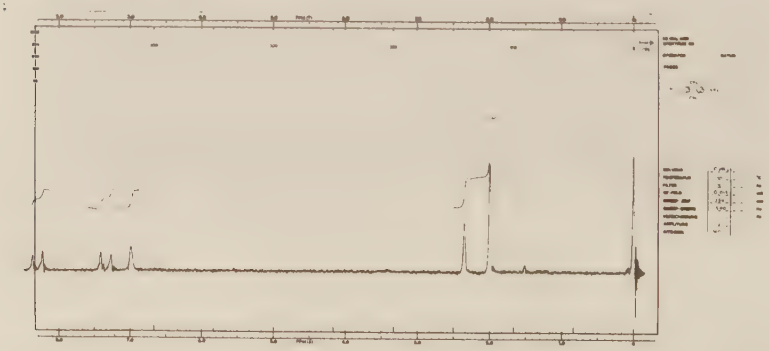
Ausbeute: 1,42 g (5,9 % d. Th.)

Fp. : 99°C

Rf. : 0,81 (a)

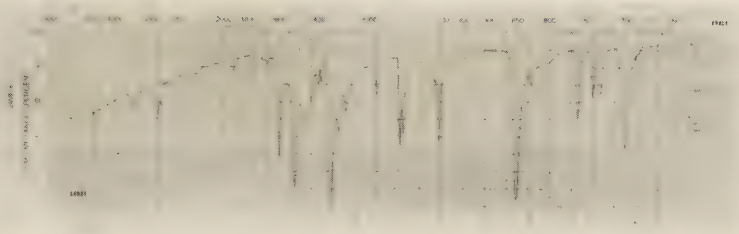
$C_{15}H_{15}NO_2$ (24,13)	Ber.	C 74,66	H 6,27	N 5,81
		O 13,26		
	Gef.	C 74,85	H 6,29	N 5,88

NMR-Spektrum:

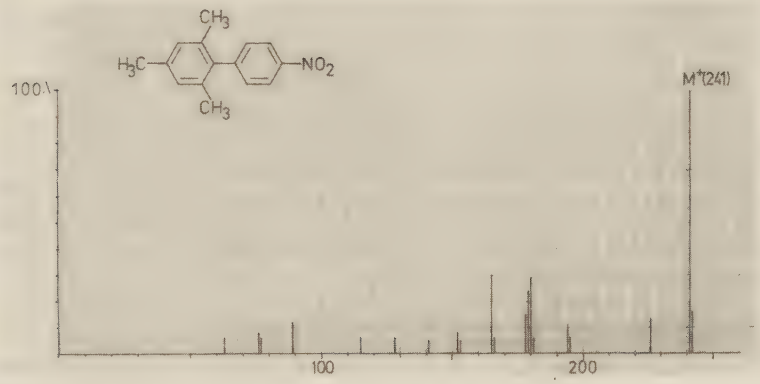


q 2,17 (4 H) , S 3,02 (2 H) , S 7,65 (3 H) , S 8,01 (6 H)

IR-Spektrum:



MS-Spektrum:



3.3. 1-Mesityl-4-aminobenzol (p-Mesitylanilin)[142] (16)

0,02 Mol (4,82 g) der Nitroverbindung (15) werden in 90 ml Methanol gelöst und unter Zusatz von 0,5 g 10 % Pd-Aktivkohle und 2 ml Eisessig bei Normaldruck in ca. 6 Stunden in einer Schüttelapparatur hydriert. Das Reaktionsgemisch wird vom Katalysator abfiltriert und auf etwa 30 ml eingeengt. Nach Zusatz von 200 ml Äther wird die organische Phase mit 5 % iger $NaHCO_3$-Lösung und H_2O säurefrei gewaschen. Wird der Äther abgezogen, so bleibt ein schwach gelbes Öl zurück, das chromatographisch gereinigt wird.
Säulenlänge : 25 cm Adsorbens : Kieselgel 60
Fließmittel: Benzol
Nach Abziehen des Benzols bleibt ein farbloses Öl zurück, das bei Zugabe von n-Hexan in Form farbloser Nadeln kristallisiert.

Ausbeute : 3,04 g (72,2 % d. Th.)

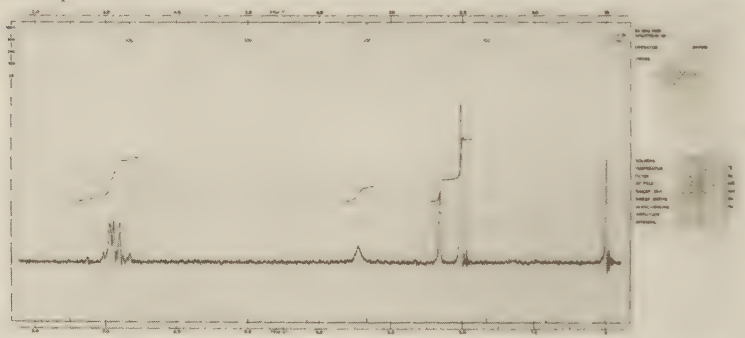
Fp.: 125°C

Rf.: 0,29 (a)

$C_{15}H_{17}N$ (211,3) Ber. C 85,26 H 8,11 N 6,63

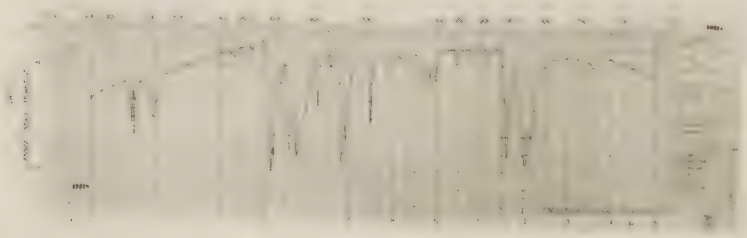
Gef. C 86,74 H 6,70 N 6,77

NMR-Spektrum:

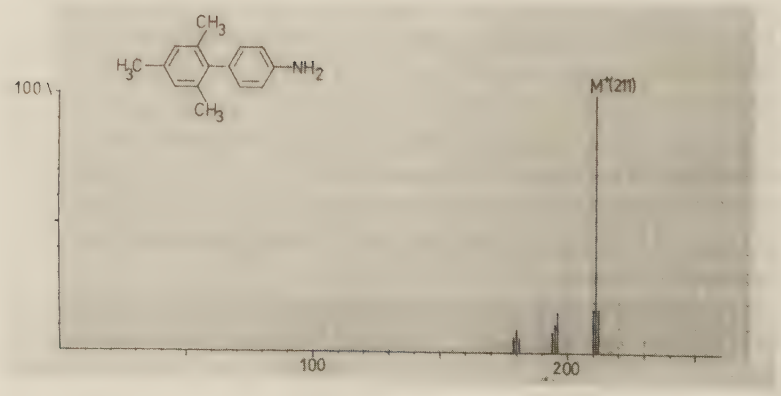


q 3,09 (4 H) , S 3,21 (2 H), S 6,55 (2 H), S 7,68 (3 H)
S 7,97 (6 H)

IR-Spektrum:



MS-Spektrum:



3.4. 1-Mesityl-4-fluorbenzol (p-Mesitylfluorbenzol) (17)

0,1 Mol (11,1 g) p-Fluoranilin werden analog zu[143] in 50 ml 20 %iger HCl gelöst und wie in 3.1. diazotiert. Die Diazoniumsalzlösung wird abfiltriert und mit 200 ml Mesitylen versetzt. Zu diesem Gemisch tropft man innerhalb 60 min. bei 0°C unter intensivem Rühren 23 ml 5 N NaOH-Lösung hinzu und rührt dann anschließend noch 12 Stunden bei 20°C. Nach beendeter Reaktion wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 150 ml Äther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mehrmals mit H_2O gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Äthers und überschüssigen Mesitylens bleibt ein braunes Öl zurück, das im Hochvakuum über eine 10 cm Vigreux-Kolonne destilliert wird. Das Destillat kristallisiert nach Zugabe von Äthanol in Form feiner weißer Nadeln.

Ausbeute: 0,21 g (1 % d. Th.)

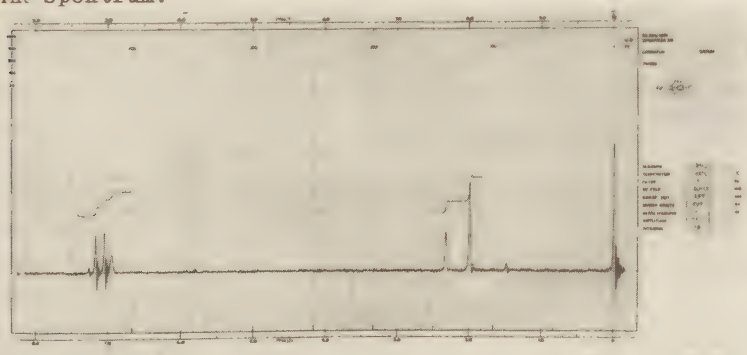
Fp.: 68°C

Rf.: 0,89 (a)

$C_{15}H_{15}F$ (214,3) Ber. C 84,08 H 7,06 F 8,86

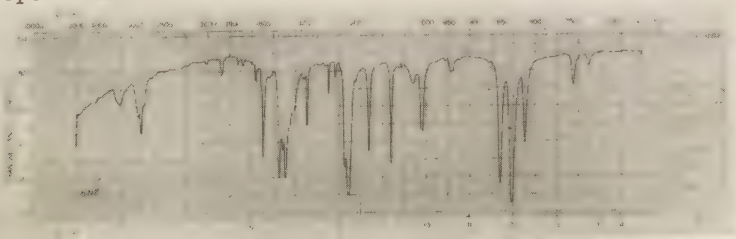
Gef. C 84,32 H 7,03

NMR-Spektrum:

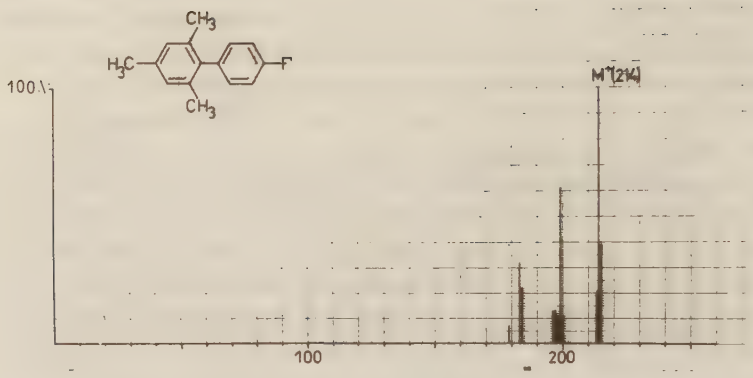


q 2,90 (4 H), S 3,06 (2 H), S 7,67 (3 H), S 8,00 (6 H)

IR-Spektrum:



MS-Spektrum:



3.5. 1-Mesityl-4-chlorbenzol (p-Mesitylchlorbenzol) (18)

0,1 Mol (12,7 g) p-Chloranilin werden in 50 ml 20 % iger HCl gelöst und wie in 3.1. diazotiert. Die Weiterverarbeitung der Diazoniumsalzlösung erfolgt wie in 3.4. (18) kristallisiert aus Äthanol als feine weiße Plättchen.

Ausbeute: 0,81 g (3,52 % d.Th.)

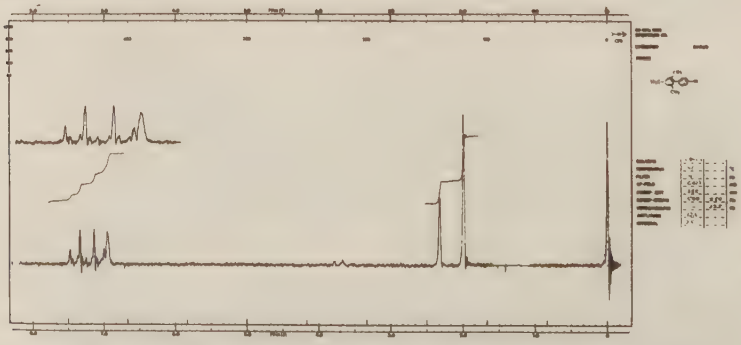
Fp.: 65°C

Rf.: 0,89 (a)

$C_{15}H_{15}Cl$ (230,7) Ber. C 78,08 H 6,55 Cl 15,37

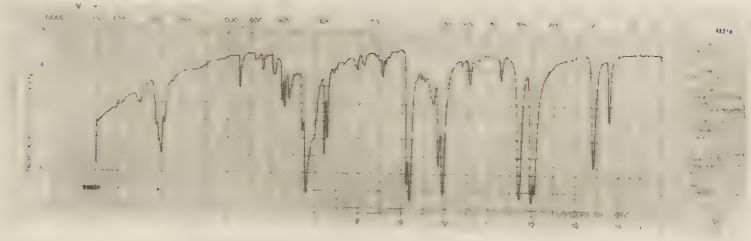
Gef. C 78,39 H 6,55 Cl 15,21

NMR-Spektrum:

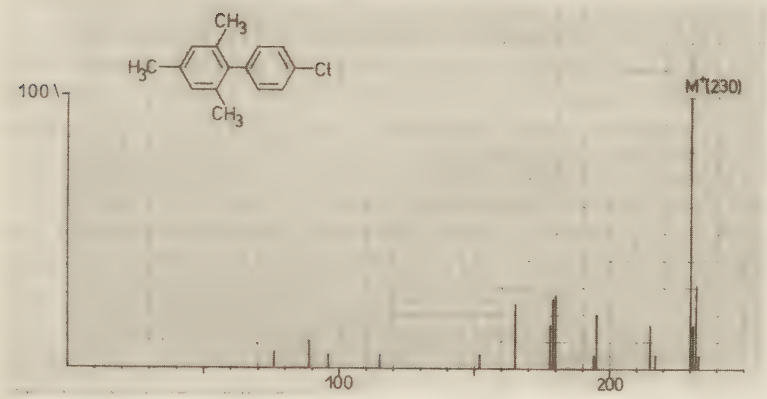


q 2,77 (4 H), S 3,06 (2 H), S 7,67 (3 H), S 8,00 (6 H)

IR-Spektrum:



MS-Spektrum:



3.6. 1-Mesityl-4-brombenzol (p-Mesitylbrombenzol) (19)

0,1 Mol (17,2 g) p-Bromanilin werden in 50 ml 20 % iger HCl gelöst und wie in 3.1. diazotiert. Die Weiterverarbeitung der nicht filtrierten Diazoniumsalzlösung erfolgt wie in 3.4.

(19) kristallisiert aus Äthanol als feine weiße Plättchen.

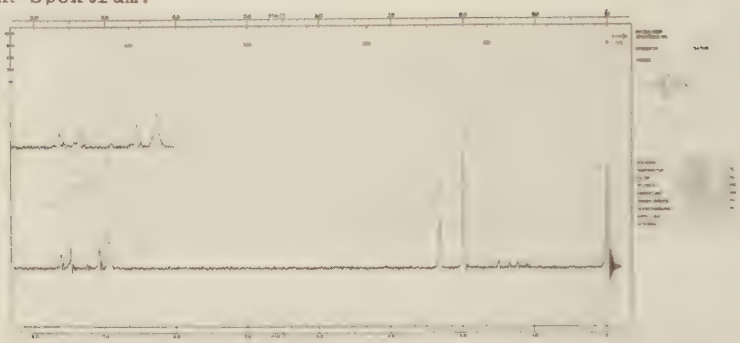
Ausbeute: 3,16 g (11,5 % d. Th.)

Fp.: 76°C

Rf.: 0,89 (a)

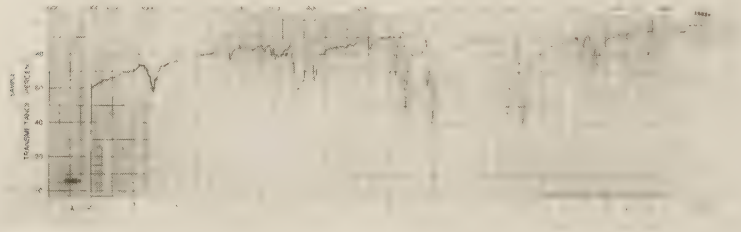
$C_{15}H_{15}Br$ (275,2)	Ber.	C 65,47	H 5,49	Br 29,04
	Gef.	C 65,59	H 5,48	Br 28,81

NMR-Spektrum:

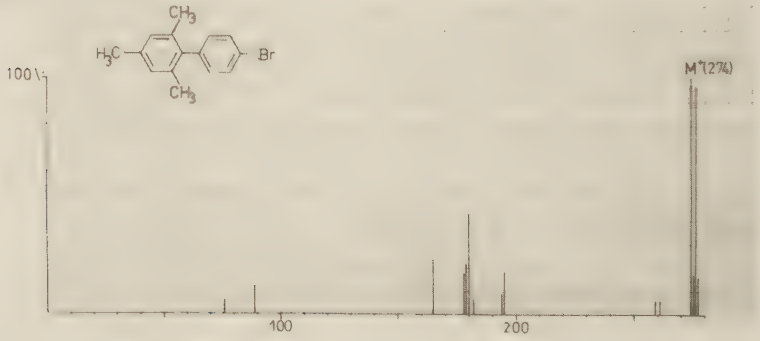


q 2,72 (4 H), S 3,06 (2 H), S 7,67 (3 H), S 8,00 (6 H)

IR-Spektrum:



MS-Spektrum:



3.7 1-Mesityl-4-cyanobenzol (p-Mesitylbenzonitril) (20)

0,1 Mol (21,1 g) von p-Mesitylanilin (16) werden in 15 ml conc. H_2SO_4 und 30 ml H_2O gelöst und wie in 3.1. diazotiert.

Gleichzeitig werden entsprechend [133] in einem 250 ml Rundkolben 0,13 Mol (32,5 g) $CuSO_4.5H_2O$ in 104 ml H_2O unter Erwärmen gelöst. Die Reduktion von Cu (II) zu Cu (I) erfolgt durch langsames Zutropfen einer Lösung von 0,065 Mol (8,2 g) Na_2SO_3 in 40 ml H_2O. Nach beendeter Reduktion werden zu der Cu (I)-salzlösung 6,3 g festes NaCN zugegeben, wobei CuCN ausfällt. Das ausgefallene Salz wird durch dreimaliges Dekantieren mit je 60 ml H_2O gewaschen und anschließend in einer Lösung von 28,7 g NaCN in 78 ml H_2O gelöst. Diese Salzlösung wird unter Eiskühlung mit der filtrierten Diazoniumsalzlösung versetzt. Beim Erhitzen des Reaktionsgemisches im siedenden Wasserbad scheidet sich unter N_2-Entwicklung das Sandmeyer-Produkt ab. Dieses wird durch zweimalige Extraktion mit je 200 ml Äther isoliert. Die ätherische Phase wird mehrmals mit 10 % iger NaOH-Lösung und H_2O gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Äthers bleibt ein dunkelbraunes Öl zurück, das im Hochvakuum destilliert wird. Die bei der Kristallisation des Destillats aus Äthanol erhaltenen goldgelben Kristalle von (20) werden chromatographisch gereinigt.

Säulenlänge: 25 cm Adsorbens: Kieselgel 60
Fließmittel: Benzol

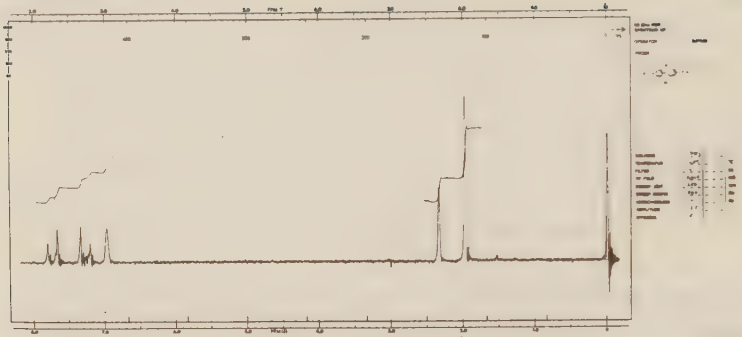
Nach Entfernen des Benzols bleibt ein schwach gelbes Öl zurück, aus dem durch Zugabe von n-Hexan das Nitril (20) als schwach gelb gefärbte Nadeln auskristallisiert.

Ausbeute: 3,44 g (15,6 % d. Th.)
Fp.: 59°C
Rf.: 0,77 (a)

$C_{16}H_{15}N$ (221,3)	Ber.	C 86,84	H 6,83	N 6,33
	Gef.	C 86,88	H 6,86	N 6,49

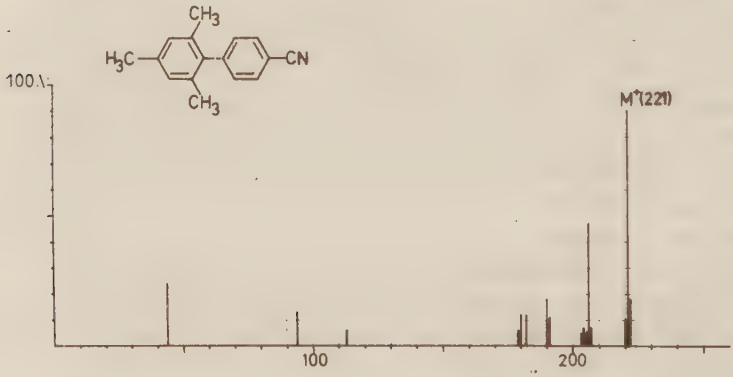
IR-Spektrum:

NMR-Spektrum:



q 2,51 (4 H), S 3,04 (2 H), S 7,66 (3 H), S 8,02 (6 H)

MS-Spektrum:



3.8. 1-Mesityl-4-carboxybenzol (p-Mesitylbenzoesäure) (21)

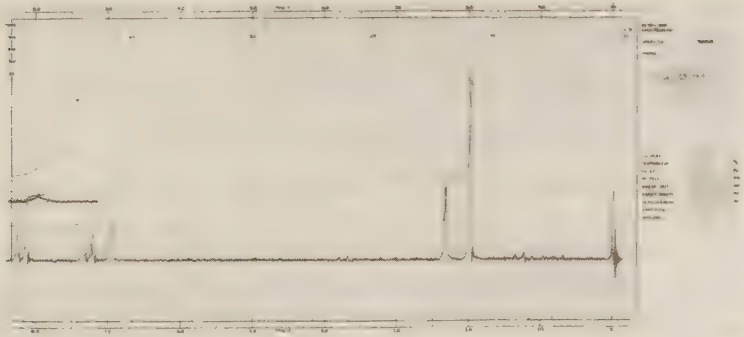
Ähnlich wie in 2.10. werden in einem 250 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit Trockenrohr zu 0,1 Mol (2,43 g) Magnesiumspäne in 50 ml absol. Äther langsam 0,1 Mol (27,5 g) (19) in 180 ml absol. Äther zugetropft. Um eine möglichst vollständige Umsetzung von (19) zur Grignardverbindung zu erreichen, wird nach vollständigem Zutropfen das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die erkaltete Grignardlösung wird unter kräftigem Rühren auf einen Überschuß an zerstoßenem Trockeneis gegossen. Sobald sich dieses vollständig verflüchtigt hat, hydrolysiert man unter Eiskühlung durch

Zugabe von 100 ml 20 % iger HCl. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mehrmals mit Äther extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit H_2O säurefrei gewaschen. Die Isolierung und Reinigung des Reaktionsprodukts erfolgt durch Zugabe von 80 ml 10 % iger NaOH - Lösung. Die wässrige Phase wird abgetrennt und mit 40 ml 20 % iger HCl wieder angesäuert, wobei sich (21) abscheidet. Dies wird in Äther aufgenommen und die ätherische Phase mit H_2O neutral gewaschen. Nach Abziehen des Äthers wird der Rückstand aus 60 % igem Äthanol umkristallisiert, dabei wird (21) als weißes feinkristallines Pulver erhalten.

Ausbeute: 7,13 g (29,7 % d.Th.)
Fp.: 228°C
Rf.: 0,77 (b)

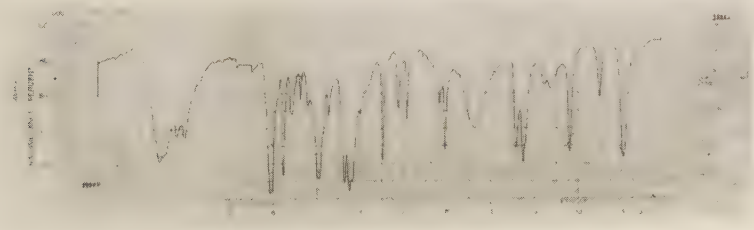
$C_{16}H_{16}O_2$	(240,3)	Ber.	C 79,97	H 6,71	O 13,22
		Gef.	C 80,01	H 6,50	

NMR-Spektrum:

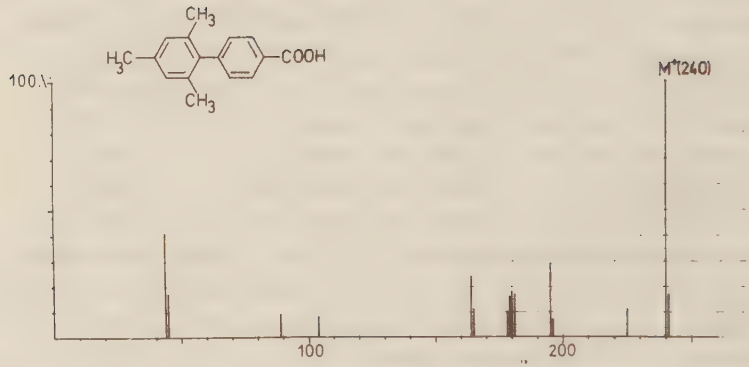


S 1,04 (1 H), q 2,25 (4 H), S 3,03 (2 H), S 7,67 (3 H)
S 8,00 (6 H)

IR-Spektrum:



MS-Spektrum:



Die Darstellung von (21) mittels der entsprechenden Li-organischen Verbindung ist nach der beschriebenen Methode ebenfalls möglich. Die ätherische Suspension der Li-organischen Verbindung wird vor der Umsetzung mit festem CO_2 durch ein Glaswollefilter filtriert, um nicht umgesetztes metallisches Lithium abzutrennen. Dies würde bei der Hydrolyse stören.

Ausbeute: 9,1 g (37,6 % d. Th.)

3.9. 4-Mesitylbenzoesäuremethylester (22)

Nach der Rahmenvorschrift [133] werden in einem 200 ml Rundkolben 0,01 Mol (2,4 g) (21) in 40 ml 90 % igem Methanol bei 20°C gelöst. Unter Rühren gibt man solange ätherische Diazomethanlösung hinzu, bis keine N_2-Entwicklung mehr eintritt. Nach vollständiger Umsetzung der Carbonsäure wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand in 200 ml Äther aufgenommen. Die ätherische Phase wird mehrmals mit 10 % iger NaOH-Lösung und H_2O gewaschen. Nach Abziehen des Äthers und Umkristallisation des Rückstandes aus Äthanol erhält man (22) als schwach bräunliche Plättchen.

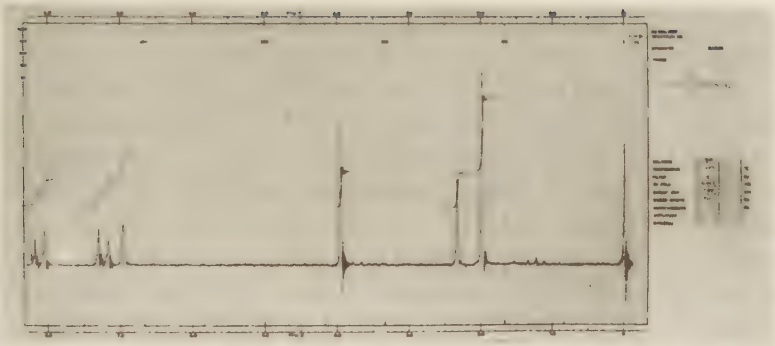
Ausbeute: 1,95 g (76,8 % d. Th.)

Fp.: 124°C

Rf.: 0,65 (a)

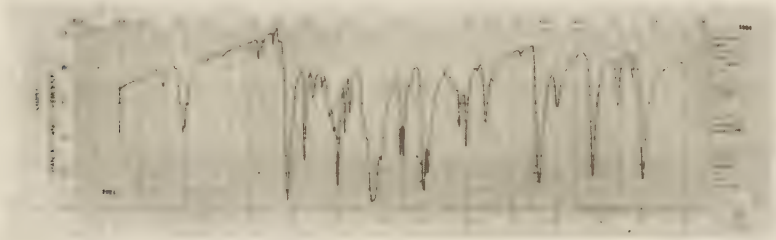
$C_{17}H_{18}O_2$	(254,3)	Ber.	C 80,28	H 7,13	O 12,58
		Gef.	C 80,32	H 7,26	

NMR-Spektrum:

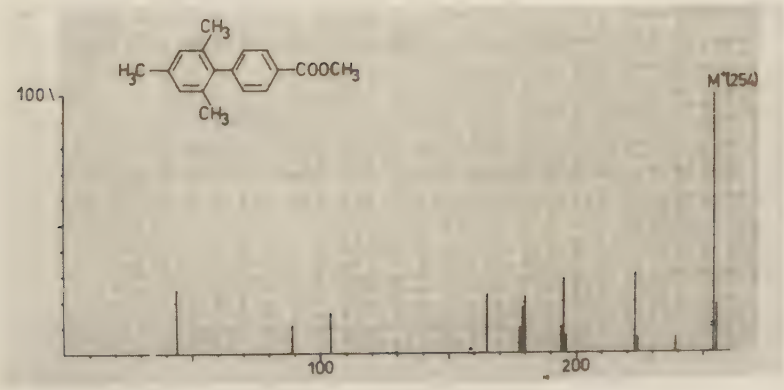


q 2,33 (4 H), S 3,05 (2 H), S 6,05 (3 H), S 7,66 (3 H)
S 8,01 (6 H)

IR-Spektrum:



MS-Spektrum:



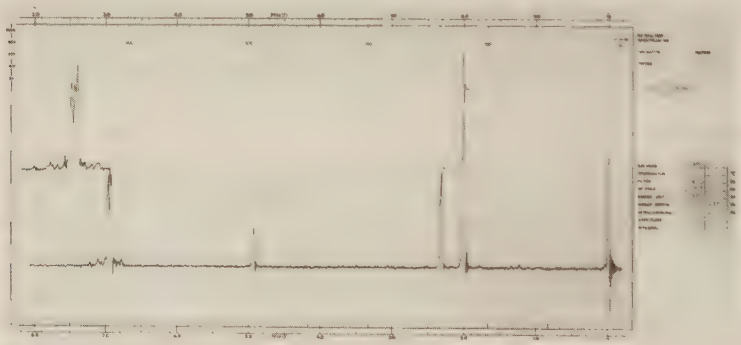
3.10. 1-Mesityl-4-hydroxylbenzol (p-Mesitylphenol) (23)

Für die Darstellung von reinen Phenolen werden nach [133] 0,1 Mol (21,1 g) (16) in 60 ml 50 % iger HCl gelöst und wie in 3.1. diazotiert. Die Diazoniumsalzlösung wird filtriert und innerhalb 4 Stunden auf 100°C erwärmt. Unter N_2-Entwicklung bildet sich eine dunkelbraune, hochviskose Masse, die in 300 ml Äther aufgenommen wird. Die ätherische Phase wird mehrmals mit 5 % iger $NaHCO_3$-Lösung und H_2O gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Äthers wird der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Das Destillat erstarrt teilweise im Kühler. Bei der Kristallisation aus n-Hexan unter Zusatz von wenig n-Propanol bilden sich kleine farblose Prismen.

Ausbeute: 9,27 g (43,7 % d. Th.)
Fp.: 148°C
Rf.: 0,262 (a)

$C_{15}H_{16}O$	(212,3)	Ber.	C 84,87	H 7,60	O 7,54
		Gef.	C 84,83	H 7,59	

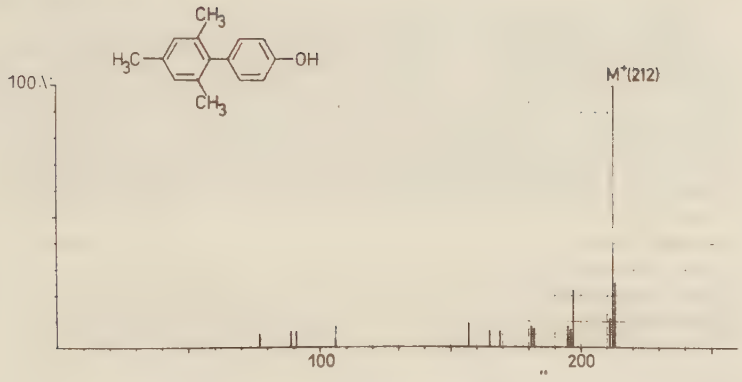
NMR-Spektrum:



1 3,05 (4 H), S 3,08 (2 H), S 5,08 (1 H), S 7,68 (3 H)
3 7,99 (6 H)

IR-Spektrum:

MS-Spektrum:



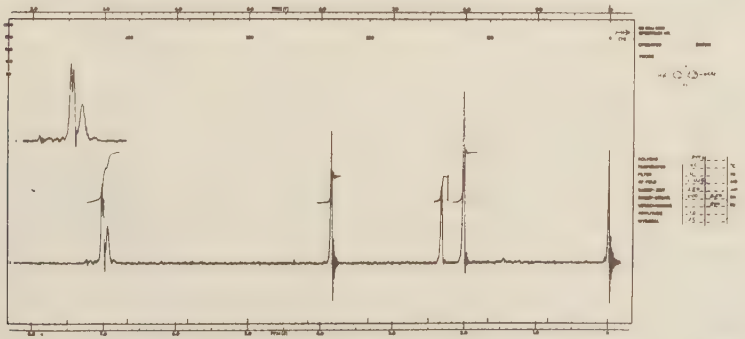
3.11. 1-Mesityl-4-methoxybenzol (p-Mesitylanisol) (24)

0,1 Mol (12,3 g) p-Methoxyanilin werden in 500 ml 20 % iger HCl gelöst, wie in 3.1. diazotiert und weiter nach 3.4. umgesetzt. Bei der Kristallisation des Destillats aus Äthanol bilden sich 3-5 mm lange, gelblich-braune Nadeln.

Ausbeute: 0,786 g (3,5 % d. Th.)
Fp.: 72°C
Rf.: 0,851 (a)

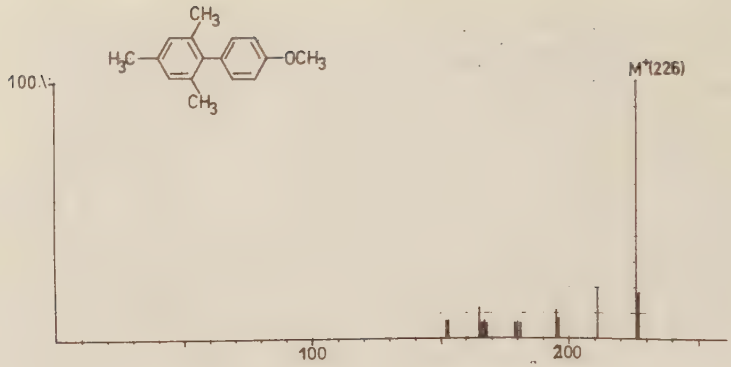
$C_{16}H_{18}O$ (226,3) Ber. C 84,91 H 8,02 O 7,07
Gef. C 84,75 H 8,03

NMR-Spektrum:



q 2,99 (4 H), S 3,06 (2 H), S 6,15 (3 H), S 7,68 (3 H), S 7,98 (6 H)

MS-Spektrum:



Bimesitylen) (27)

Wie in 3.1. erwähnt, konnte bei der Umsetzung von Mesitylmagnesiumbromid mit Fluorenon bei 70-80°C in Tetrahydrofuran nur Bimesitylen isoliert werden. Die erhöhte Temperatur bewirkt eine Reaktion der Grignardverbindung mit noch nicht umgesetztem Brommesitylen. Dadurch ist keine Umsetzung mehr mit (32) möglich.

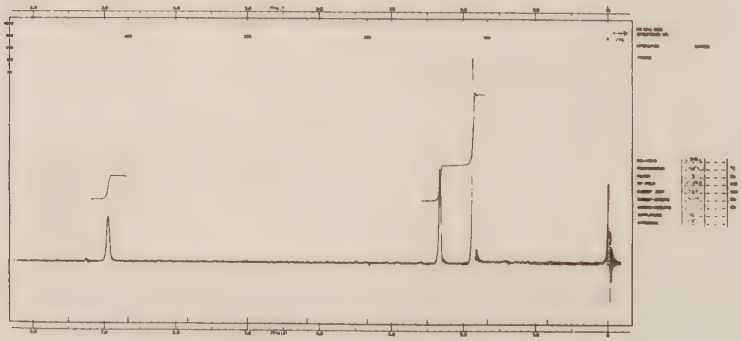
Fp.: 101°C Lit.-Fp.: 100,5°C (korrigiert)

Rf.: 0,927 (a)

$C_{18}H_{22}$ (238,4) Ber. C 90,70 H 9,30

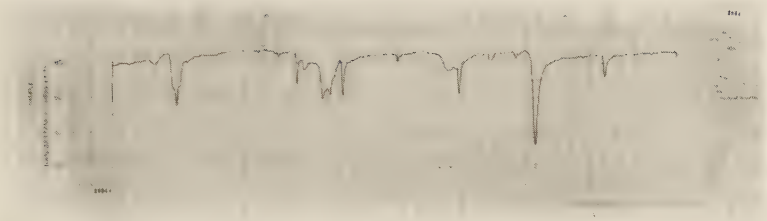
Gef. C 91,10 H 9,18

NMR-Spektrum:

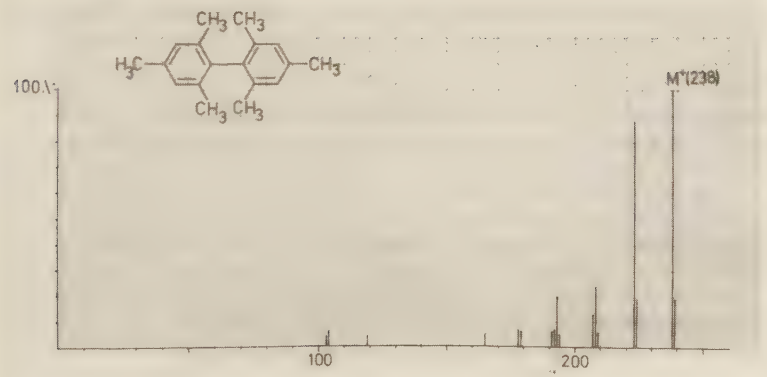


S 3,05 (4 H), S 7,66 (6 H), S 8,12 (12 H)

IR-Spektrum:



MS-Spektrum:



4. Darstellung der Mesitylderivate vom Triphenylmethan-Typ:

4.1. 9 - Mesitylfluorenderivate

4.1.1. 9 - Mesitylfluoren - 9 - ol [144] (33)

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler mit Trockenrohr und Magnetrührer werden 0,05 Mol (10 g) Brommesitylen mit 0,1 Mol (0,7 g) Lithium in 100 ml absol. Äther bei 40°C in etwa 3 Stunden zu Mesityllithium umgesetzt. (Die Zerkleinerung des Lithiums erfolgt durch Raspeln mit einer Küchenraspel in den vorgelegten Äther. Durch die Ätheratmosphäre im Reaktionsgefäß wird eine Oxydation des Metalls an seiner Oberfläche weitgehend vermieden). Zu dem auf 20°C abgekühlten Reaktionsgemisch werden langsam 0,025 Mol (4,5 g) Fluorenon (32) in 60 ml absol. Äther

zugetropft und daraufhin 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Vor der anschließenden Hydrolyse mit 200 ml Eiswasser wird zuerst über Glaswolle filtriert, um nicht umgesetztes Lithium abzutrennen. Die ätherische Phase wird mehrmals mit H_2O gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Äthers bleibt ein braungelbes Öl als Rückstand, das säulenchromatographisch gereinigt wird.

Säulenlänge: 50 cm Adsorbens: Kieselgel 60

Fließmittel: Benzol

Nach einer gelben Fraktion von nicht umgesetztem (32) folgt (33). Es wird nach Abziehen des Fließmittels aus Petroläther (60-90) unter Zugabe einiger Tropfen n-Propanol umkristallisiert. (33) bildet feine weiße Nadeln.

Ausbeute: 4,36 g (58,1 % d.Th.) Lit.-ausbeute: 31 % d.Th.)

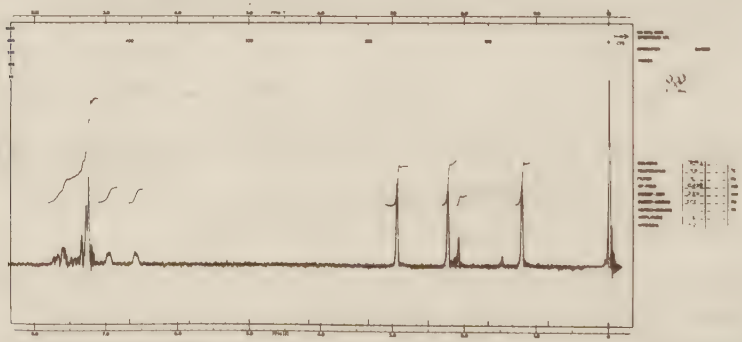
Fp.: 114°C Lit.-Fp.: 108-111°C

Rf.: 0,55 (a)

$C_{22}H_{20}O$ (300,4) Ber. C 86,28 H 7,97 O 5,75

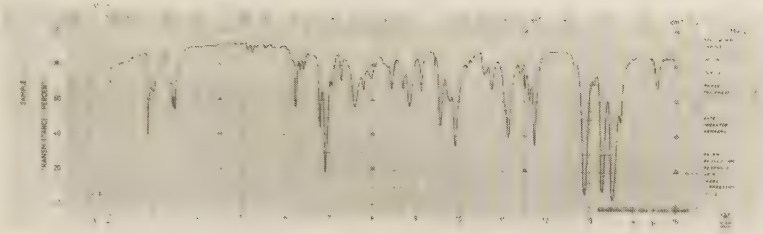
Gef. C 87,43 H 6,62

NMR-Spektrum:

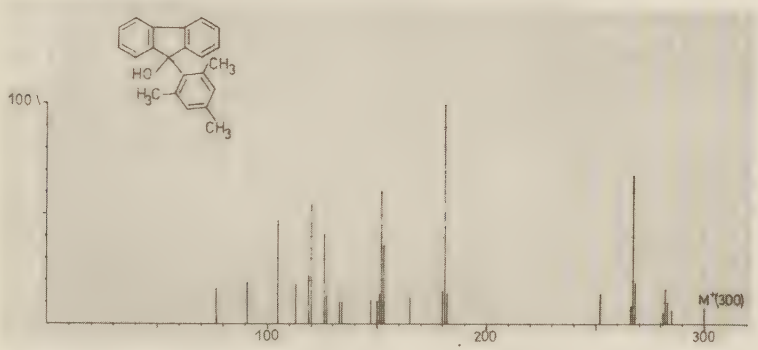


m 2,75 (8 H), S 3,04 (1 H), S 3,43 (1 H), S 7,05 (3 H), S 7,76 (3 H), S 7,92 (1 H), S 8,79 (3 H)

IR-Spektrum:



MS-Spektrum:

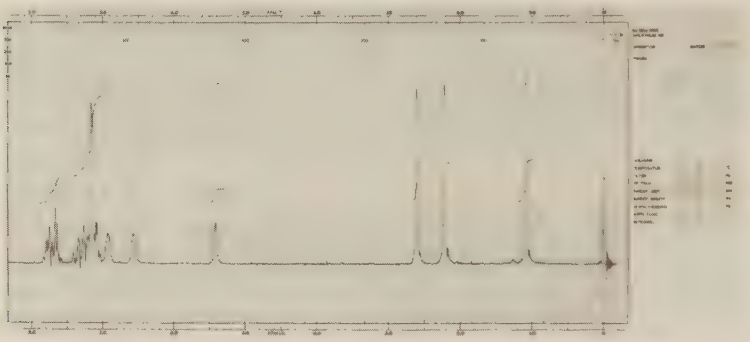


4.1.2. 9 - Mesitylfluoren (34)

0,04 Mol (1,2 g) (33) werden analog zu [146] mit 80 ml 98-100 % iger Ameisensäure 48 Stunden unter Rückfluß gekocht. Danach wird im Vakuum zur Trockne eingeengt und der Rückstand in Äther aufgenommen. Die ätherische Phase wird mit 5 % iger $NaHCO_3$-Lösung und H_2O säurefrei gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und nach Abziehen des Äthers der dunkelbraune Rückstand säulenchromatographisch gereinigt.
Säulenlänge: 30 cm Adsorbens: Kieselgel 60
Fließmittel: n-Hexan
Aus dem eingeengten Eluat kristallisiert (26) in weißen Halbkugeln aus.
Ausbeute: 0,73 g (64,2 % d. Th.)
Fp.: 87°C
Rf.: 0,875 (a)

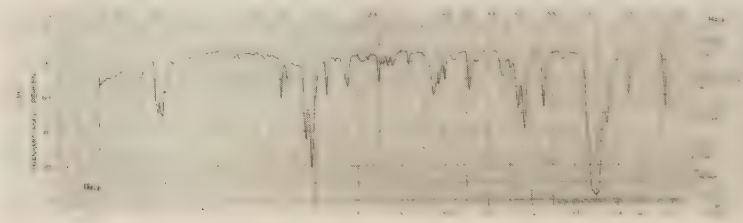
$C_{22}H_{20}$	(284,4)	Ber.	C 92,91	H 7,09
		Gef.	C 92,68	H 7,08

NMR-Spektrum:

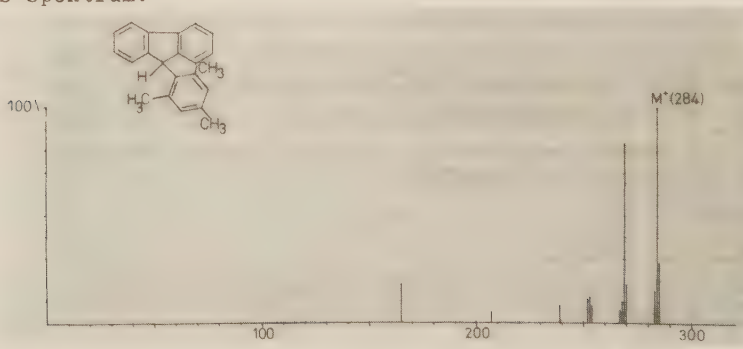


m 2,84 (8 H), S 3,08 (1 H), S 3,43 (1 H), S 4,59 (1 H)
S 7,39 (3 H), S 7,78 (3 H), S 8,92 (3 H)

IR-Spektrum:



MS-Spektrum:



4.2. 10,10-Dimethyl-9-mesityl-9,10-dihydroanthracenderivate:

4.2.1. Anthranol[147] (35)

In essigsaurer Lösung wird Anthrachinon in der Hitze mit

Zinn und Salzsäure zu (35) reduziert. Das Reduktionsprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt.
Säulenlänge: 50 cm Adsorbens: Kieselgel 60
Fließmittel: Benzol/Äther 4 : 1
(35) wandert als gelbe Zone. Nach Abziehen des Fließmittels wird der Rückstand aus Methanol umkristallisiert.
Ausbeute:
Fp.: 152-158°C Lit.-Fp.: 150-155°C

4.2.2. 10,10-Dimethylanthron[148] (36)

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler mit Trockenrohr und Magnetrührer werden zu 0,08 Mol Lithiummethanolat eine Lösung von 0,04 Mol (7,8 g) (35) in 160 ml Toluol zugetropft. Danach wird noch 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt und dann am Rotationsverdampfer bei 40°C zur Trockne eingeengt. Der feste Rückstand wird in 25 ml Methyljodid suspendiert und unter Zusatz von 0,2 ml tert. Butanol im 100 ml Schüttelautoklaven unter N_2-Atmosphäre 24 Stunden auf 150°C erhitzt. Der Autoklaveninhalt wird in 300 ml Äther gelöst, die ätherische Phase von festen Bestandteilen abfiltriert und nacheinander mit 100 ml 10 % iger HCl, sowie einer Mischung aus 350 g KOH, 250 ml H_2O und 600 ml Methanol sowie noch zweimal mit je 100 ml H_2O gewaschen. Die ätherische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet, der Äther abgezogen und der hellbraune, kristalline Rückstand säulenchromatographisch gereinigt.
Säulenlänge: 25 cm Adsorbens: Al_2O_3
Fließmittel: Benzol/Petroläther (60-90) 4 : 6
(36) wird als gelbes Öl isoliert, das aus n-Hexan als feine weiße Nadeln auskristallisiert.
Ausbeute: 2,6 g (30,6 % d. Th.)
Fp.: 102°C Lit.-Fp.: 96,5 - 98°C

4.2.3. 10,10-Dimethyl-9-hydroxy-9-mesityl-9,10-dihydroanthracen (37)

Eine ätherische Lösung von Mesityllithium aus 0,05 Mol (10 g) (10) und 0,1 Mol (0,7 g) Lithium wird wie in 4.1.1. mit 0,025 Mol (5,55 g) (36) umgesetzt.

Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch.

Säulenlänge : 50 cm Adsorbens : Kieselgel 60

Fließmittel : Benzol/Petroläther (60-90) 2 : 8

Das Carbinol wandert auf der Säule als gelb-rote Zone; in Lösung ist es jedoch farblos. (37) wird aus n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 2,03 g (27,4 % d. Th.)

Fp. : 163°C

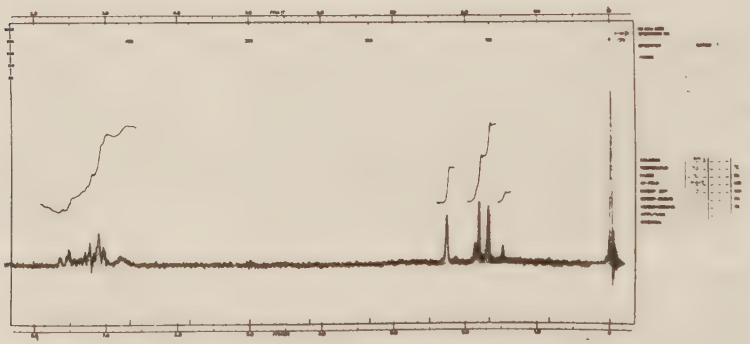
Rf. : 0,59 (a)

$C_{25}H_{26}O$ (342,5) Ber. C 87,67 H 7,65 O 4,67

Gef. 87,30 7,75

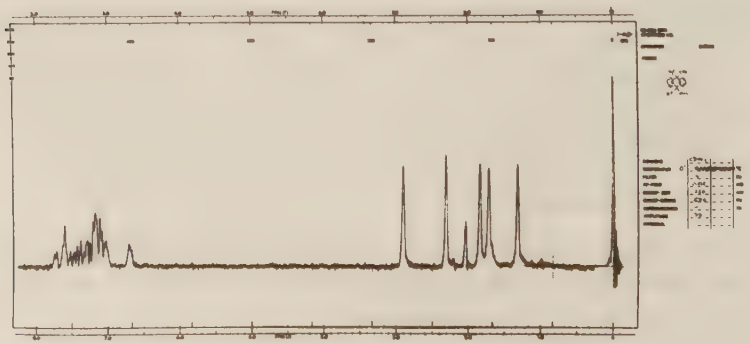
NMR-Spektrum:

a) 40°C



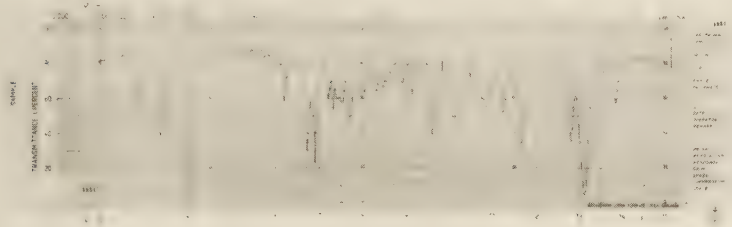
m 2,89 (8), S 3,20 (8), S 7,73 (3 H), S 8,12 (1 H)
S 8,18 (3 H), S 8,31 (3 H), S 8,51 (1 H)

b)

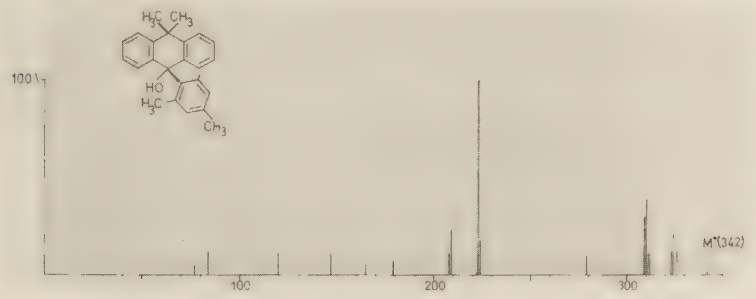


m 2,81 (8), S 3,28 (2), S 7,08 (3 H), S 7,58 (3 H), S 7,94 (1 H), S 8,14 (3 H), S 8,26 (3 H), S 8,66 (3 H)

IR-Spektrum:



MS-Spektrum:



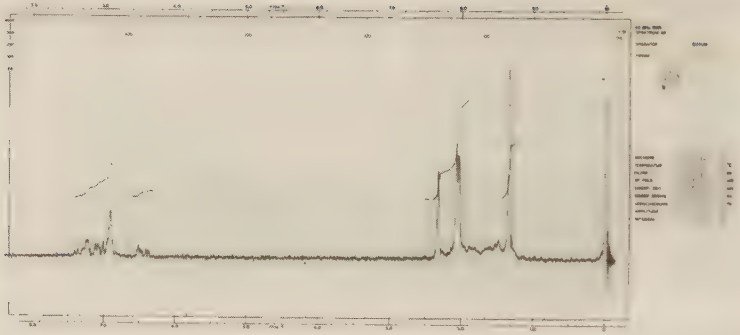
4.2.4. 10,10-Dimethyl-9-mesityl-9,10-dihydroanthracen (38)

Entsprechend [149] werden 0,002 Mol (0,684 g) (37) in 30 ml Methanol gelöst und katalytisch mit 0,1 g 10 % Pd/Aktivkohle und 0,5 ml 70 % ige Perchlorsäure bei Normaldruck reduziert. Danach wird vom Katalysator abfiltriert, die organische Phase stark eingeengt und in Äther aufgenommen. Die ätherische Phase wird mit 5 % iger $NaHCO_3$-Lösung und H_2O gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und nach Abziehen des Äthers der Rückstand aus n-Hexan kristallisiert.

Ausbeute: 0,33 g (50,6 % d. Th.)
Fp.: 109°C
Rf.: 0,943 (a)

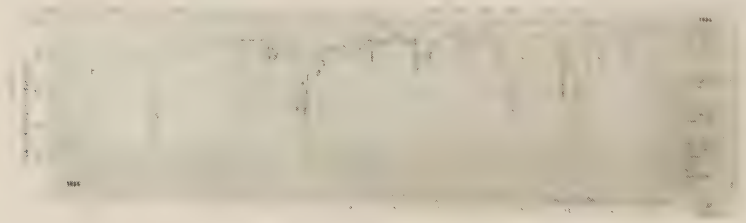
$C_{25}H_{26}$ (326,5) Ber. C 91,97 H 8,03
Gef. C 90,73 H 8,92

NMR-Spektrum:

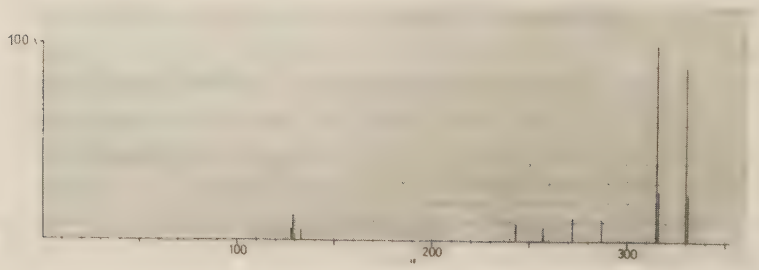


m 2,84 ( ), S 3,10 (2 H), m 3,5 (1 H), S 7,67 (3 H), S 7,93 (3 H), S 7,97 (3 H), S 8,66 (6 H)

IR-Spektrum:



MS-Spektrum:



4.3. Diphenylmesitylmethanderivate

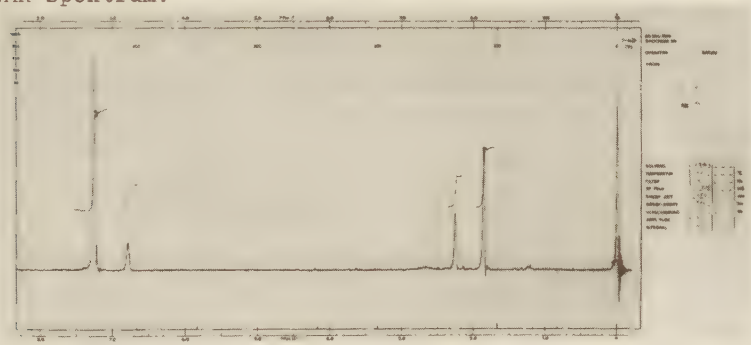
4.3.1. Diphenylmesitylmethylcarbinol (40)

(40) wurde bereits von R.C. Fuson und Mitarbeiter[150] dargestellt. 0,025 Mol (4,55 g) Benzophenon (39) werden wie

in 4.1.1. mit Mesityllithium umgesetzt. Die säulenchromatographische Reinigung wie in 4.2.3. hat sich gegenüber der in der Literatur beschriebenen Methode als geeignet erwiesen. (40) kristallisiert aus Petroläther (60^{o}-90^{o}) unter Zugabe einiger Tropfen Propanol als farblose Prismen.

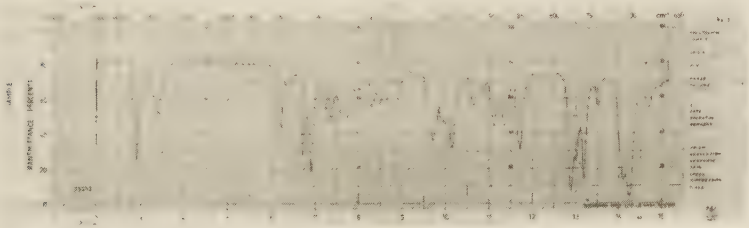
Ausbeute: 6,38 g (84,5 % d. Th.) Lit.-ausbeute: 68 %
Fp.: $88^{o}C$ Lit.-Fp.: $88\text{-}90^{o}C$
Rf.: 0,72 (a)
$C_{22}H_{22}O$ Ber. C 87,37 H 7,33 O 5,29
Gef. C 86,92 H 7,25

NMR-Spektrum:

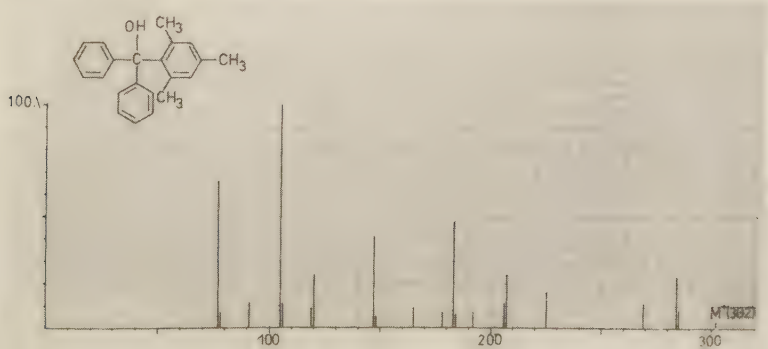


S 2,74 (10 H), S 3,22 (2 H), S 7,74 (3 H), S 8,13 (6 H)

IR-Spektrum:



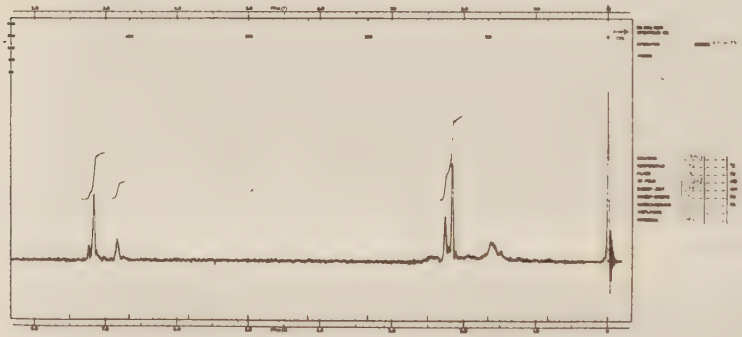
MS-Spektrum:



4.3.2. Diphenylmesitylmethan (41)

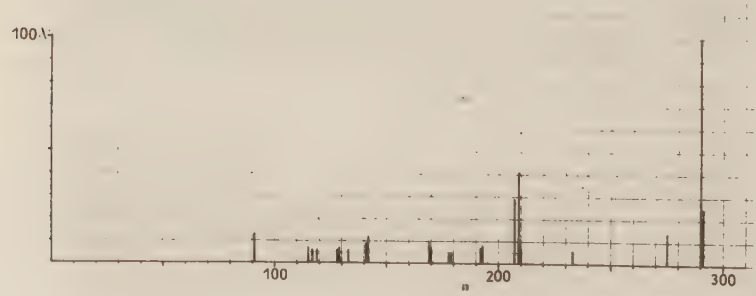
0,004 Mol (1,208 g) (40) werden wie in 4.2.4. reduziert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt.
Säulenlänge: 50 cm Adsorbens: Kieselgel 60
Fließmittel: n-Hexan
Nach Einengen des Eluats kristallisiert (41) in kleinen quaderförmigen Nadeln aus.
Ausbeute: 0,543 g (47,4 % d. Th.)
Fp.: 92°C
Rf.: 0,858 (a) ; 0,361 (d)
$C_{22}H_{22}$ (286,4) Ber. C 92,26 H 7,74
Gef. C 91,59 H 8,52

NMR-Spektrum:

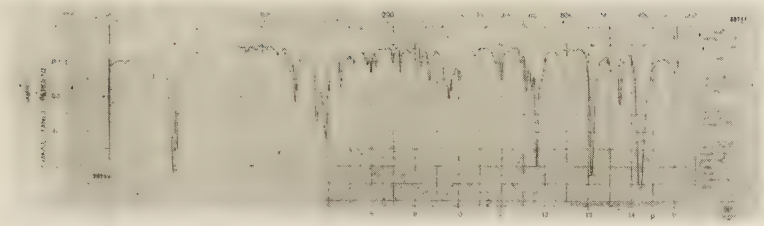


S 2,84 (10 H), S 3,17 (2 H), S 7,74 (3 H), S 7,84 (6 H)

MS-Spektrum:



IR-Spektrum:



4.4. Dimesitylmethanderivate

Bei der Reaktion von Dimesitylketon mit Phenyllithium erfolgt keine Umsetzung zu Dimesitylphenylmethylcarbinol, sondern zu Dimesitylcarbinol.

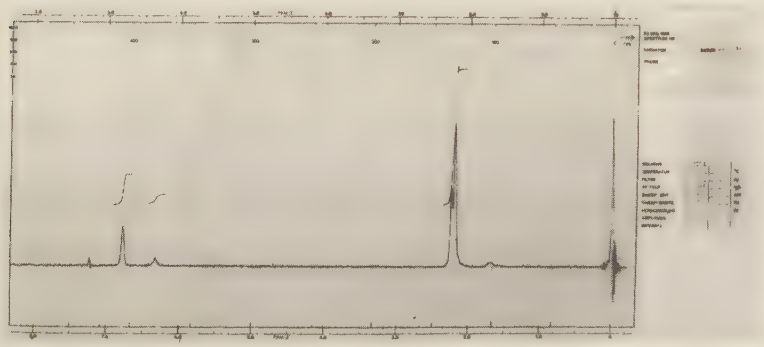
4.4.1. Dimesitylmethylcarbinol (44)

0,03 Mol (7,98 g) Dimesitylmonoketon (42) werden mit Phenyllithium aus 0,15 Mol (23,6 g) Brombenzol und 0,3 Mol (2,1 g) Lithium wie in 4.1.1. umgesetzt.
Das Rohprodukt wird wie in 4.2.3. säulenchromatographisch gereinigt. (44) kristallisiert aus n-Heptan in Form farbloser Prismen.

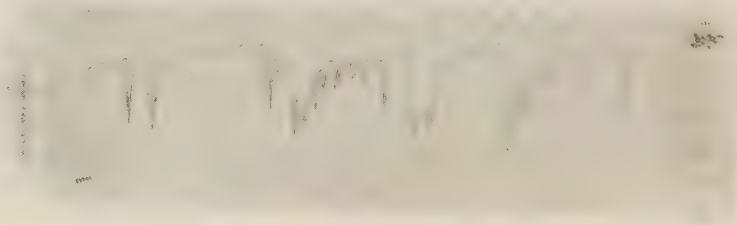
Ausbeute: 2,49 g (31,1 % d. Th.)
Fp.: 153°C
Rf.: 0,368 (a)

$C_{19}H_{24}O$	(268,4)	Ber.	C 85,02	H 9,01	O 5,96
		Gef.	C 85,29	H 9,08	

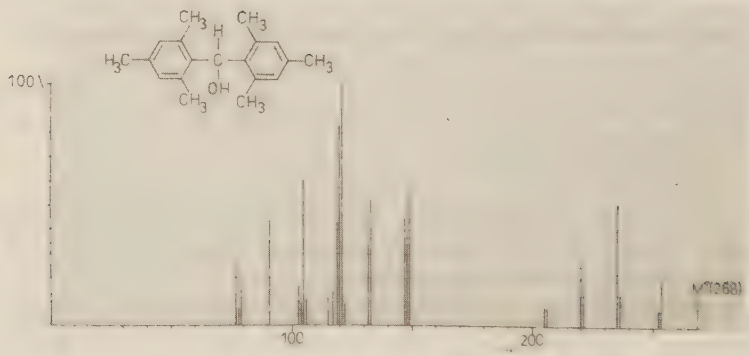
NMR-Spektrum:



S 3,22 (4 H), S 3,67 (1 H), S 7,76 (3 H),
S 7,80 (6 H), S 8,30
IR-Spektrum:



MS-Spektrum:

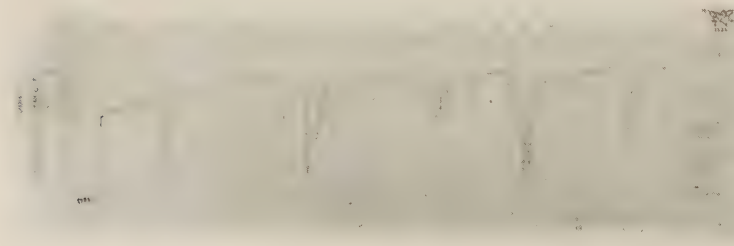


4.4.2. Dimesitylmethan (45)

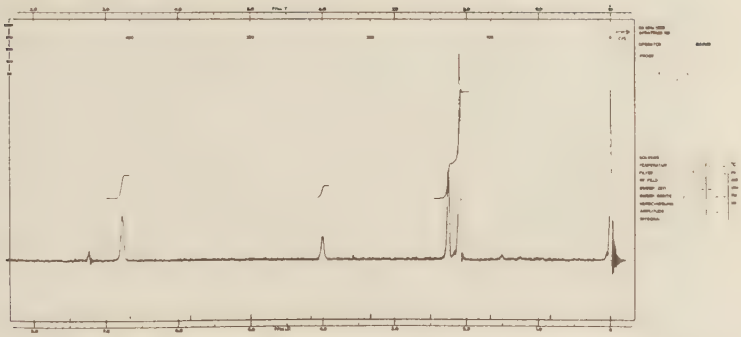
0,0128 Mol (0,344 g) (33) werden wie in 4.2.4. reduziert und das Reduktionsprodukt aus n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 0,215 g (66,5 % d. Th.)
Fp.: 135°C Lit.-Fp. [151]: 130°C
Rf.: 0,935 (a)
$C_{19}H_{24}$ (252,4) Ber. C 90,41 H 9,59
Gef. C 90,74 H 7,16

IR-Spektrum:

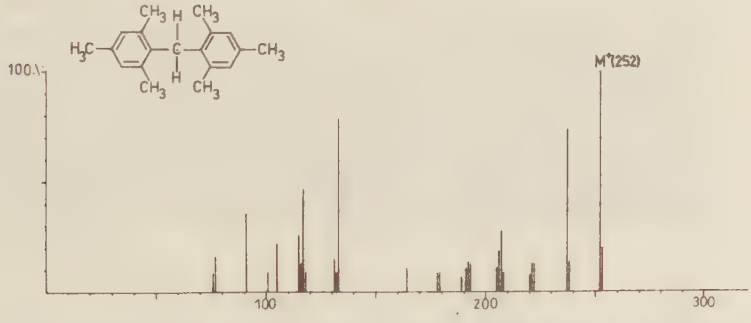


NMR-Spektrum:



S 3,23 (4 H), S 6,0 (2 H), S 7,74 (6 H), S 7,90 (12 H)

MS-Spektrum:



5. Darstellung von Mesitylnaphthalin (48)

5.1. 1-Mesityl-(49) und 2-Mesitylnaphthalin (48)

In Analogie zu der Phenylierung von Chlornaphthalin [152] werden 0,46 Mol (3,22 g) Li-schnitzel mit 0,115 Mol (23 g) Brommesitylen wie in 4.1.1. zu Mesityllithium umgesetzt. Um nicht umgesetztes Lithium abzutrennen, wird das Reaktionsgemisch durch Filtration über Glaswolle unter N_2-Atmosphäre in die eigentliche Raktionsapparatur, bestehend aus einem 500 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr, Tropftrichter und Magnetrührer, überführt. Zu dem Filtrat aus LiBr und Mesityllithium werden langsam 0,05 Mol (8,15 g) 1-Chlornaphthalin (46) in 25 ml absol. Äther und dann noch 0,01 Mol (0,85 g) Piperidin in 10 ml

absol. Äther zugefügt. Nach 2,5 und 5 Stunden wird nochmals dieselbe Menge an Piperidin zugesetzt. Der Inhalt des Kolbens wird 15 Sunden unter Rückfluß erhitzt und anschließend mit 40 ml 20 % iger HCl hydrolysiert. Die ätherische Phase wird abgetrennt, mehrmals mit 5 % iger $NaHCO_3$-Lösung und H_2O gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Äthers wird der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Als Vorlauf gehen nicht umgesetztes Brommesitylen und 1-Chlornaphthalin über, (48) und (49) dagegen bei 155 - 157°C/0,1 Torr. Die Trennung der beiden Isomeren erfolgt säulenchromatographisch.

Säulenlänge: 80 cm Adsorbens: Kieselgel 60
Fließmittel: n-Hexan

Nach Abziehen des n-Hexans werden (48) und (49) als farblose Öle erhalten. Neben den beiden reinen Komponenten wird auch ein Gemisch isoliert.

Gesamtausbeute: 1,63 g (13,2 % d. Th.)

Der relative Gehalt wurde aus dem NMR-Spektrum des Rohprodukts bestimmt.

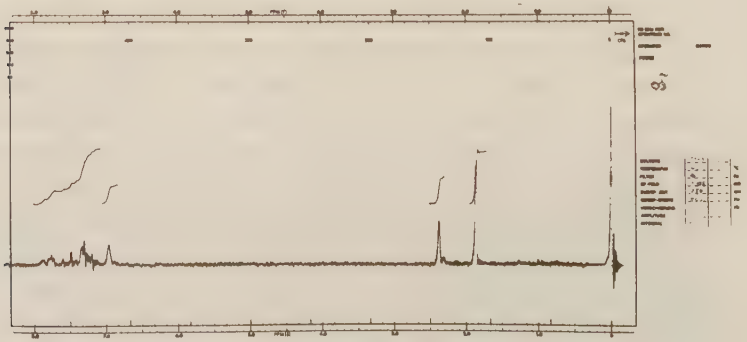
Rel. Ausbeute (49): 29 %
(48): 71 %

Rf.: (49): 0,730 (e)
(48): 0,70 (e)

$C_{19}H_{18}$ (246,3) Ber. C 92,63 H 7,37
Gef. C 92,72 H 7,10

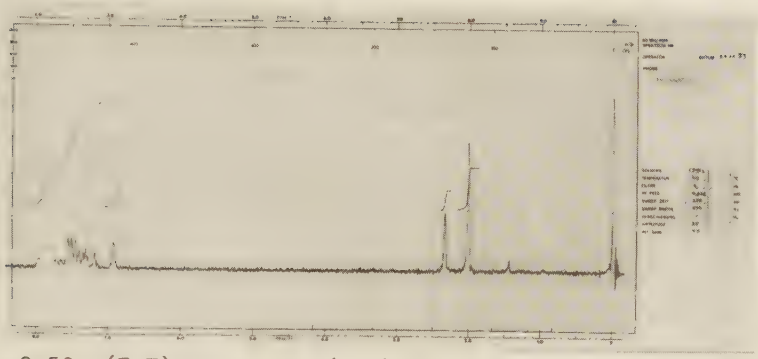
NMR-Spektren:

a) (49)



m 2,70 (7 H), S 3,04 (2 H), S 7,62 (3 H), S 8,13 (6 H)

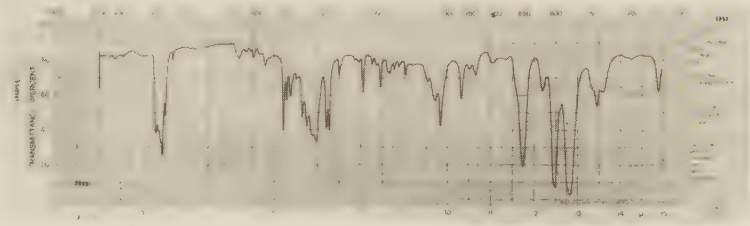
b) (48)

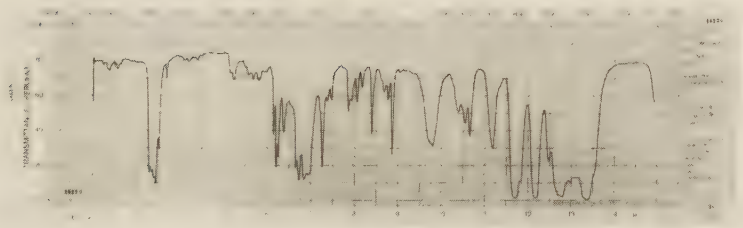


m 2,50 (7 H), S 3,08 (2 H), S 7,66 (3 H), S 7,99 (6 H)

IR-Spektren:

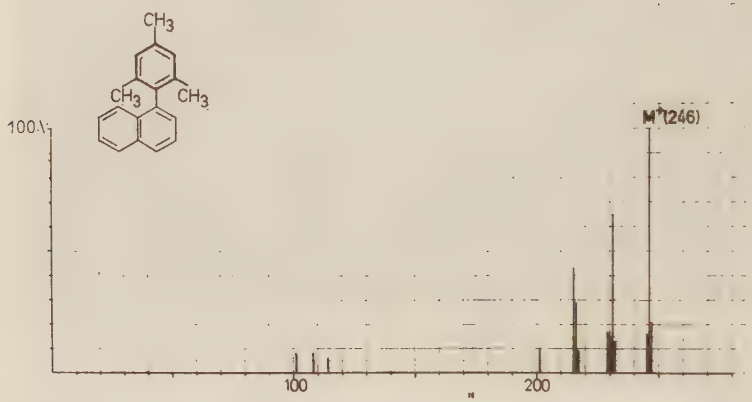
a) (49)



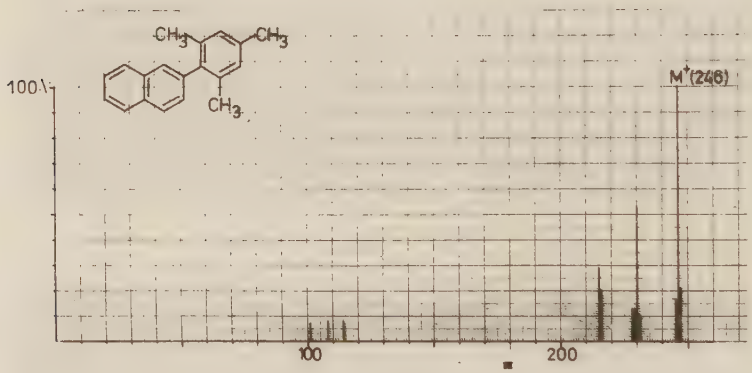


MS-Spektren:

a) (49)



b) (48)



6. Darstellung von Mesityl-Pyridin

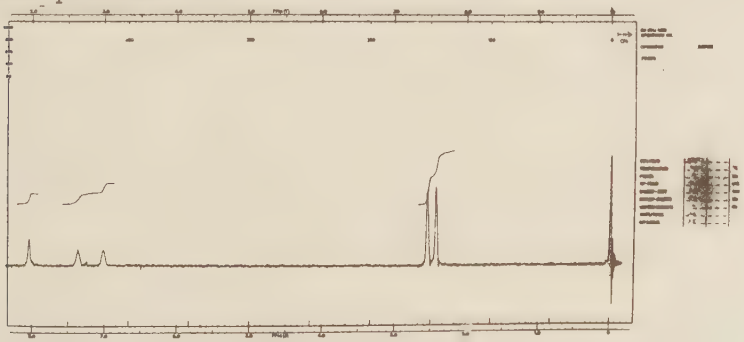
6.1. 4-Mesityl-Pyridin (58)

Nach dem gleichen Prinzip wie in[155] werden 0,1 Mol (13,5 g) Aminomesitylen in 50 ml 20 % iger HCl gelöst und wie in 3.1. diazotiert. Die filtrierte Diazoniumsalzlösung wird langsam bei 35-40°C zu 120 ml Pyridin zugetropft und anschließend noch 1 Stunde im kochenden Wasserbad erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird mit 80 ml 5 N-NaOH-

Lösung versetzt, die organische Phase in 140 ml Äther aufgenommen und mehrmals mit 10 % iger NaOH-Lösung und H_2O gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Abziehen des Äthers erhält man einen dunkelbraunen bis schwarzen Rückstand, der im Hochvakuum destilliert wird. Bei 108°C/0,7 Torr destilliert ein orange rotes Öl über, das bereits im Kühler erstarrt. Dieses wird in 20 ml Äther aufgenommen und mit einer Lösung von 0,1 Mol (22,9 g) Pikrinsäure in 180 ml Äther versetzt. Nach kurzem Aufkochen fällt in der Kälte das Pikrat aus. Der Niederschlag wird abgesaugt und 10 min. bei 50°C mit 100 ml 5 % iger NaOH-Lösung behandelt. Das Reaktionsprodukt wird durch zweimalige Extraktion der wässrigen Phase mit je 150 ml Äther isoliert. Die ätherische Phase wird zur Entfernung der Pikrinsäure mehrmals mit H_2O gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Abziehen des Äthers wird der Rückstand aus n-Hexan unter Zugabe einiger Tropfen Äthanol umkristallisiert. (37) bildet feine weiße Nadeln.

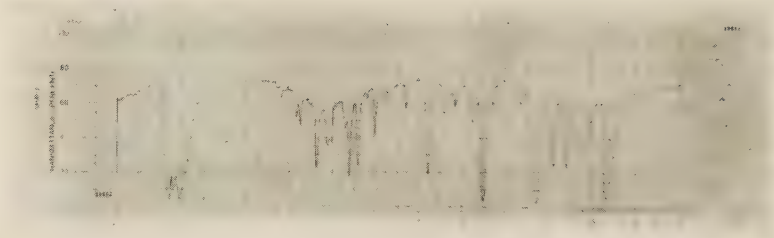
Ausbeute: 0,246 g (1,3 % d. Th.)
Fp.: 135°C
Rf.: 0,85 (b)

NMR-Spektrum:

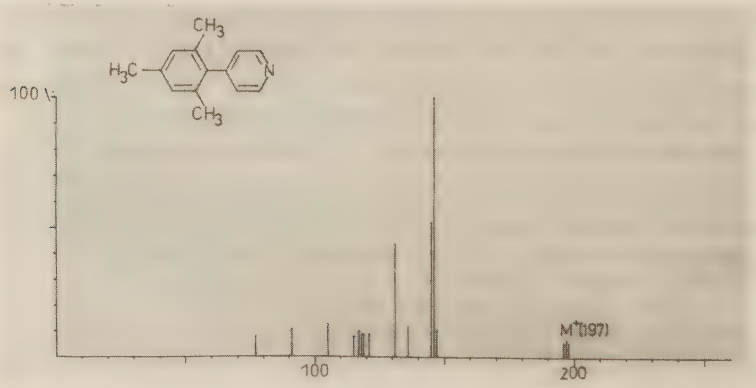


S 1,96 (2 H), d 2,81 (4 H), S 7,25 S 7,52

IR-Spektrum:



MS-Spektrum:



D. Zusammenfassung:

Durch den Ringstrom in aromatischen Verbindungen werden die o,o' - CH_3 - Protonen gegenüber den p - CH_3 - Protonen unterschiedlich beeinflußt. Dies äußert sich in einer Aufspaltung der Mesitylenmethylprotonensignale im ^1H - NMR - Spektrum.
Bei den Mesitylenderivaten wurde eine Aufspaltung der Methylgruppensignale zwischen 0,19 ppm und - 0,36 ppm gefunden, dabei wird $\Delta\tau$ mit zunehmender elektronenanziehender Wirkung des Substituenten negativer. Die Resonanz der p - CH_3 - Protonen wird nicht beeinflußt, sodaß das Resonanzsignal der p - CH_3 - Protonen als interner Standard dient. Der Einfluß des Substituenten auf die Resonanz der Methylprotonen beruht auf der Änderung der Ladungsdichte und den Anisotropieeffekten.
Der Einfluß von Anisotropieeffekten und Ladungsdichteänderungen auf die chemische Verschiebung der Methylgruppensignale wurde durch ^1H - NMR - Untersuchungen an Phenylmesitylenderivaten bestätigt. Beim Phenylmesitylen tritt eine Aufspaltung der Resonanzsignale der Methylprotonen um 0,31 ppm auf, die durch den Einfluß des Ringstromes hervorgerufen werden. In den Phenylmesitylenderivaten liegt $\Delta\tau$ zwischen 0,28 ppm und 0,36 ppm. Die Abweichung $\Delta(\Delta\tau)$ konnte auf die Änderung der Ladungsdichte durch den Substituenten zurückgeführt werden. Bei den Phenylmesitylenderivaten wird $\Delta\tau$ immer größer als 0,28 ppm gefunden, wobei $\Delta\tau$ mit der elektronenanziehenden Wirkung des Substituenten größer wird.
Bei Einführung der Mesitylgruppe in Naphthalin wurde ein Einfluß des Ringstromes vom benachbarten Phenylring beobachtet. Dieser ist in α - Position wesentlich größer als in β - Position.
Durch Einführung von Heteroatomen, wie in Mesitylchinoxalin oder Mesitylpyridin, wird die π - Elektronendelokalisation gestört und damit der Ringstrom kleiner. Dies bewirkt eine

geringe Aufspaltung $\Delta\tau$ von 0,25 ppm in Mesitylchinoxalin und 0,12 ppm in 4 - Mesitylpyridin.
Neben dem Nachweis von diamagnetischen Ringstromeffekten in $(4n + 2)\pi$ - Elektronensystemen, gelang es im 9 - Mesitylfluorenylkation mit $(4 n)\pi$ - Elektronen im mittleren Ring einen paramagnetischen Ringstromeffekt von - 0,611 ppm nachzuweisen.
Die geringe Aufspaltung der Methyl - C - atome in den ^{13}C - Spektren der Phenylmesitylenderivate von 0,2 ppm bis 0,4 ppm kann nicht unbedingt als Ringstromeffekt interpretiert werden.
Mit der Mesitylgruppe steht somit dem Chemiker ein neues experimentelles Aromatizitätskriterium zur Verfügung, das ihm ermöglicht, aus der Aufspaltung $\Delta\tau$ der Mesitylenmethylprotonenresonanzsignale Aussagen über den aromatischen Charakter von organischen Verbindungen zu machen.

E. Literaturverzeichnis:

1) P. Garatt und P. Vollhardt, Aromatizität
Georg Thieme Verlag Stuttgart 1973
2) A. Kekulé, Ann. Chem. Pharm. 162, 86 (1872)
3) E. Hückel, Z. Physik 70, 204 (1931)
72, 310 (1931)
76, 628 (1932)
4) E.Hückel, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.
43, 752 (1937)
5) J. Thiele, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 666 (1900)
6) K. Alder und H. Holzrichter, Liebigs Ann. Chem.
524, 145 (1936)
7) F. Strauß, L. Kollek und W.Heyen, Ber. dtsch. chem. Ges.
63, 1868 (1930)
8) G. Häfelinger, Tetrahedron (London) 27, 4609 (1971)
9) G. Häfelinger, Tetrahedron (London) 26, 2469 (1970)
10) J.A. Elvidge und L.M.Jackmann, J. chem. Soc. (London)
1961, 859
11) M. Kuhr und H. Musso, Angew. Chem. 81, 150 (1969)
12) B. Bock, K. Flatau, H. Junge, M.Kuhr und H. Musso,
Angew. Chem. 83, 239 (1971)
13) H. Günther, H. Schmickler, H. Königshofen, K. Becker
und E. Vogel, Angew. Chem. 85, 261 (1973)
14) F. Ullmann und J. Bielecki, Chem. Ber. 34, 2174 (1901)
15) R. Huisgen und J. Sauer, Angew. Chem. 72, 91 (1960)
16) M. Gomberg und W. E. Bachmann, J. Amer. Chem. Soc.
46, 2339 (1924)
17) W. E. Bachmann und R. A. Hoffmann, Organic Reactions
Vol. II, 224
18) W. S. M. Grieve und D. H. Hey, J. Chem. Soc. (London)
1934, 1798
19) H. France, J. M. Heilbronn und D. H. Hey, J. chem. Soc.
(London) 1940, 369
20) R. Huisgen, J. Sauer und A. Hauser, Chem. Ber. 91, 2373
21) R. Huisgen, J. Sauer und A. Hauser, Chem. Ber. 91, 2366
22) R. Huisgen und R. Zirngibl, Chem. Ber. 91, 1446

23) D. P. Craig, J. chem. Soc. (London) 1951, 3175
24) D. P. Craig, Theoretical Organic Chemistry. Papers presented to the Kekulé Symposium S. 20 London: Butterworths Scientific Publications 1959
25) G. M. Badger, Aromatic Character and Aromaticity New York: Cambridge University Press 1969
26) D. M. Lloyd und D. R. Marshall, Chem. Ind. (London) 1964, 1760
27) M. J. S. Dewar, Advances in chem. Physics 8, 65 (1965)
28) R. Breslow, Chem. in Britain 4, 100 (1968) Angew. Chem. Intern. Ed. 7, 565 (1968)
29) S. Winstein, Aromaticity, Special Publications Nr. 21 S. 5 London: Chemical Society 1967
30) S. Winstein, Quart. Rev. 23, 141 (1969)
31) J. F. Labarre und F. Crasnier, Fortschr. chem. Forsch. 1971, 24
32) H. Günther, NMR - Spektroskopie S. 19 Georg Thieme Verlag Stuttgart (1973)
33) J. H. van Vleck, The Theory of Elektric and Magnetic Susceptibilities University Press, Oxford (1932)
34) H. Günther, NMR - Spektroskopie S. 20
35) L. M. Jackmann and S. Sternhall, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry 2. Auflage 1969 S. 63 Pergamon Press New York
36) L. Pauling, J. chem. Physics 4, 673 (1936)
37) F. London, J. Phy. Radium 8, 397 (1937)
38) J. A. Pople, J. chem. Physics 24, 1111 (1956)
39) H. J. Bernstein, W. G. Schneider und J. A. Pople, Proc. Roy. Soc. (London), A 236, 515 (1956)
40) J. A. Pople, Molecular Physics 1,175 (1958)
41) B. P. Dailey, J. chem. Physics 41, 2304 (1964)
42) J. S. Waugh und R. W. Fessenden, J. Amer. chem. Soc. 79, 846 (1957)

43) J.S. Waugh und R. W. Fessenden, J. Amer. chem. Soc. 80, 6697 (1958)
44) C. E. Johnson jr. und F. A. Bovey, J. chem. Physics 29 , 1012 (1958)
45) R. Mc. Weeny, Molecular Physics 1, 311 (1958)
46) R. B. Mallion, J. chem. Soc. B (London) 1971, 681
47) C. W. Haigh und R. B. Mallion, Org. Magnetic Resonance 4, 203 (1972)
48) R. J. Abraham und W. A. Thomas, J. chem. Soc. B (London) 1966, 127
49) G. G. Hall, A. Haridisson und L. M. Jackmann, Tetrahedron (London) 19, 101 (1963)
50) J. A. Pople und K. G. Untch, J. Amer. chem. Soc. 88, 4811 (1966)
51) H. C. Longuet - Higgins und L. M. Salem, Proc. Roy. Soc A (London) 251, 172 (1959)
52) C. A. Coulson und W. T. Dixon, Tetrahedron (London) 17, 215 (1962)
53) M. J. S. Dewar und G. J. Gleicher, J. Amer. chem. Soc. 87, 685 (1965)
54) H. Kuhn, F. Baer und W. Regel, Z. Naturforsch. 22, 103 (1967)
55) E. Vogel, Chimia 22, 21 (1968)
56) J. F. M. Oth, K. Müllen, H. Königshofen, M. Mann, Y. Sakata und E. Vogel, Angew. Chem. 1974, 232
57) K. G. Untch und D. C. Wysocki, J. Amer. chem. Soc. 88, 2608 (1966)
58) G. Schröder, Tetrahedron Letters (London) 34, 4083 (1966)
59) J. I. Musher, J. chem. Physics 43, 4081 (1965)
60) B. Y. Yukawa; Handbook of Organic Structural Analysis S. 483 Benjamin New York 1965
61) J. Dauben jr., J. D. Wilson und J. L. Laity, J. Amer. chem. Soc. 91, 1991 (1969)
62) K. Frei und J. Bernstein, J. chem. Physics 37, 1891 (1962)
63) L. N. Mulay und M. Haverbusch, Rev. Sci Instr. 35, 756 (1964)
L. N. Mulay und I. L. Mulay, Analytic. Chem. 36, 404 R (1964)
38, 501 R (1966)

64) D. C . Douglass und A. Fratiello, J. chem. Physics 39, 3161 (1963)
65) R. J. Abraham und W. A. Thomas, J. chem. Soc. B (London) 1966, 127
66) J. A. Pople, J. chem. Physics 41, 2559 (1964)
67) L. Yamaguchi, Molecular Physics 6, 105 (1963)
68) E. Bullock, Canad. J. Chem. 41, 711 (1963)
69) P. Diehl und G. Svegliado, Helv. chim Acta 461 (1963)
70) V. M. S. Gil und W. A. Gibbons, Molecular Physics 8, 199 (1964)
71) W. A. Gibbons und V. M. S. Gil, Mol. Physics 9, 167 (1965)
72) K. Bowden, J. G. Irving und M. J. Price, Canad. J. Chem. 46, 3903 (1968)
73) Y. Nomuro und Y. Takeuchi, Org. Magnetic Resonance 1, 213 (1969)
74) P. Diehl, Helv. chim. Acta 44, 829 (1961)
75) G. C. Pimentel und A. L. Mc. Clellan, The Hydrogen Bond S. 167 Freemon San Franciso (1960)
76) J. F. Bumett und J. D. Reinheimer, J. Amer. chem. Soc. 84, 3284 (1962)
77) H. P. Figeys und R. Flammang, Molecular Physics 12, 581 (1967)
78) T. K. Wu und B. P. Dailey, J. chem. Phys. 41, 2796 (1964)
79) S. Castellano, C. Sun und R. Kostelnik, Tetrahedron Letters (London) 1967, 5205
80) S. Castellano, R. Kostelnik und C. Sun, Tetrahedron Letters (London) 1967, 4635
81) R. Hayamizu und O. Jamamotu
82) H. Spiesecke und W. G. Schneider, J. chem. Physics 35, 732 (1961)
83) J. K. Wilhelmshurst, J. chem. Physics 27, 1129 (1957)
P. R. Wells, Prog. Phys. Org. Chem. 6, 111 (1968)
84) H. Spiesecke und W. G. Schneider, J. chem. Physics 35, 722 (1961)
85) T. Schaefer, W. F. Reynolds und T. Yonemoto, Canad. J. Chem. 41, 2969 (1963)

86) Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Special Publication Nr. 18
The Chemical Society (London)
87) R. W. Taft jr., J. Amer. chem. Soc. 75, 4231 (1953)
88) C. D. Johnson, The Hamett Equation S. 93
Cambridge University Press (1973)
89) G. B. Berlin und D. D. Perrin, Quart. Rev. (London) 20, 75 (1966)
90) S. Ehrenson, Progr. Phys. Org. Chem. 2, 195 (1964)
91) C. D. Ritchie, Progr. Phys. Org. Chem. 2, 323 (1964)
92) E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO - Modell und seine Anwendung, 1. Auflage S. 154
Verlag Chemie (1968)
93) Handbook of Chemistry and Physics 52nd Edition 1971 - 72
The Chemical Ruber Co. Cleveland Ohio
94) E. Pitcher, A. D. Buckingham und F. G. A. Stone, J. chem. Physics 36, 124 (1962)
95) F. Hruska, H. W. Hulton und T. Schaefer, Canad. J. Chem. 43, 2392 (1965)
96) W. B. Smith und J. L. Roark, J. Amer. chem. Soc. 89, 5018 (1967)
97) H. P. Figeys and R. Flammang, Mol.Physics 12, 581 (1967)
98) P. Lazzeretti and F. Taddei, Mol. Physics 22, 941 (1971)
99) V. L. Williamson, N. C. Jacotos and K. T. Soucy, J. Amer. chem. Soc. 86, 4021 (1964)
100) W. J. Hehre, L. Random and J. A. Pople, J. Amer. chem. Soc. 94, 1496 (1972)
101) G. R. Howe, J. chem. Soc. B (London) 1971, 984
102) I. Fischer - Hjalmars und M. Sundsom, Acta Chem. Scand. 22, 607 (1968)
103) G. Höjer, Acta Chem. Scand. 23, 2589 (1969)
104) I. Fischer - Hjalmars und S. Meza, Acta Chem. Scand. 24, 1373 (1970)
105) P. G. Seybold und I. Fischer - Hjalmars, Acta Chem. Scand. 24, 1373 (1970)
106) O. Gropen und P. N. Skancke, Acta Chem. Scand. 23, 2685 (1969)

107) G. G. Hall and A. Hardisson, Proc. Roy. Soc. (London) A 268, 328 (1962)
108) G. W. Parker and J. D. Memory, J. chem. Physics 43, 1388 (1965)
109) H. P. Figeys, Tetrahedron Letters (London) 1966, 4625
110) H. Kwart and St. Alekman,
111) A. W. Brinkmann, M. Gordon, R. G. Harvey, P. W. Rabideau, I. B. Stothers and A. L. Ternay Jr., J. Amer. Chem. Soc. 92, 5912 (1970)
112) E. A. Chandross and C. F. Sheley Jr., J. Amer. Chem. Soc. 90, 4345 (1968)
113) H. P. Figeys, Chem. Commun. 1967, 495
114) T. F. Page jr., Mol Physics 13, 523 (1967)
115) G. E. Maciel und R. V. James, J. Amer. chem. Soc. 86, 3893 (1964)
116) K. S. Dhami und J. B. Stothers, Canad. J. Chem. 44, 2855 (1966)
117) G. L. Nelson, G. C. Levy und J. D. Cargioli, J. Amer. chem. Soc. 94, 3089 (1972)
118) J. B. Stothers, Carbon - 13 C - NMR - Spectroscopy Vol. 24, S. 197 (1972) Academic Press New York
119) F. W. Wehrli, J. W. de Haan, A. I. M. Keulemans, O. Exner und W. Simon, Helv. chim. Acta 52, 103 (1969)
120) P. C. Lauterbur, J. chem. Physics 38, 1406 (1963)
121) M. Christel, J. P. Warren, B. L. Hankins und J. O. Roberts J. Amer. chem. Soc. 95, 4392 (1973)
122) R. Price, G. Schilling, L. Ernst und A. Mannschreck Tetrahedron Letters (London) 1972, 1689
123) P. C. Lauterbur, J. chem. Physics 38, 1406 (1963)
124) R. H. Levin und J. D. Roberts, Tetrahedron Letters (London) 1973, 135
125) D. G. Farnum, J. Amer. chem. Soc. 74, 5588 (1952)
126) L. Van Geet, Analytic. Chem. 40, 2227 (1968) 42, 679 (1970)
127) G. Powell und F. R. Johnson, Org. Syntheses Coll. Vol. II, 449 (1943)

128) A. Ladenburg, Ann. Chemie 179, 163
129) C. F. Winans, J. Amer. chem. Soc. 61, 3564 (1939)
130) A. Ladenburg, Ann. Chemie 179, 172
131) D. T. Food, Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 295 (1943)
132) A. Thöhl, Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 1525
133) Organikum VEB Verlag deutscher Wissenschaften Berlin
a) S. 521 c) S. 514 e) S. 388
b) S. 529 d) S. 298
134) R. Fittig und S. Hoogewerff, Ann. Chemie 150, 323
135) F. W. Küster und A. Stallberg, Ann. Chemie 278, 212
136) R. Biedermann und A. Ledoux, Ber. dtsch. chem. Ges. 8, 57 (1875)
137) R. L. Datta und N. R. Chatterjee, J. Amer. chem. Soc. 39, 438 (1917)
138) R. P. Barnes, Org. Syntheses Coll. Vol. III, 555
139) V. Pechmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 501
140) D. H. Hey, J. chem. Soc. (London) 1932, 2636
141) J. Elks, J. W. Haworth und D. H. Hey, J. chem. Soc. (London) 1940, 1284
142) Szymalkowski, Katalytische Hydrierung im org. chem. Labor Ferd. Emke Verlag Stuttgart (1965) Hydrierung der Nitrogruppe (Kapitel 20, S. 234)
143) M. Gomberg und W. E. Bachmann, Org. Syntheses Coll. Vol. I, 113
144) E. A. Chandross und C. F. Sheley, J. Amer. chem. Soc. 90, 4345 (1968)
145) F. Ullmann, Ann. Chemie 332, 48
146) A. Kovache, Ann. Chimie 10, 184 (1918)
147) C. Liebermann und A. Gimbel, Chem. Ber. 20, 1854
148) D. Y. Curtin, R. C. Tuites und D. H. Dybig, J. org. Chemistry 25, 155
149) G. Häfelinger und A. Streitwieser, Chem. Ber. 101, 669 (1968)
150) R.C. Fuson, G. P. Speranza und R. Gaertner, J. org. Chemistry 15, 1158 (1950)
151) A. Baeyer, Chem. Ber. 5, 1068 (1872)

152) R. Huisgen, J. Sauer und A. Hauser, Chem. Ber. 91, 2366 (1958)
153) J. W. Haworth, I. M. Heilbron and D. H. Hey, J. Chem. Soc. (London) 1940, 349

Lebenslauf:

Am 15. November 1946 wurde ich als Sohn des Landwirts Friedrich Hack und seiner Ehefrau Emma Hack geb. Maier in Kirchheim-Teck geboren.
Von April 1953 bis März 1957 besuchte ich die Volksschule in Dettingen - Teck. Im April 1957 wechselte ich ins Gymnasium nach Kirchheim - Teck über und legte dort im Februar 1966 das Abitur ab.
Das Studium der Chemie begann ich im Mai 1966 an der Universität Tübingen, an der ich im Oktober 1968 die Diplom - Vorprüfung und im Februar 1971 die Diplom - Hauptprüfung ablegte. Von April bis Dezember 1971 fertigte ich in der organischen Abteilung des Chemischen Instituts unter der Leitung von Herrn Professor Dr. G. Häfelinger die Diplomarbeit an.
Die vorliegende Arbeit wurde von Februar 1972 bis November 1973 unter der Leitung von Herrn Professor Dr. G. Häfelinger angefertigt.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich Frau Professor Dr. S. Kemmler-Sack
und den Herren Professoren und Dozenten
D. Babel, E. Bayer, E. Breitmaier, W. Bues, G. Häfelinger
H. Hagemaier, M. Hanack, G. Jung, H. Kessler, G. Kortüm,
W. Kraus, H. Krüger, H. Mauser, E. Müller, D. Oelkrug,
H. Rau, A. Rieker, W. Rüdorff, W. Schweizer, F. F. Seelig,
E. Stumpp und H. Suhr.

Druck: Polyfoto - Dr. Vogt KG
7000 Stuttgart 1, Forststr. 58
Telefon (0711) 61 06 41 / 42

Druck: Polyfoto - Dr. Vogt KG
7000 Stuttgart 1, Forststr. 58
Telefon (0711) 61 06 41 / 42